

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-026705**  
 (43)Date of publication of application : **25.01.2000**

(51)Int.CI.

**C08L 59/00  
 C08J 3/20  
 C08K 5/20  
 C08K 5/21  
 C08K 5/29  
 C08L 51/04  
 C08L 61/24  
 // C08F 2/30  
 C08F279/02  
 C08J 5/00**

(21)Application number : **11-126561**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **07.05.1999**

(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO  
 KURITA HAYATO**

(30)Priority

Priority number : **10124772** Priority date : **07.05.1998** Priority country : JP

## (54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the impact resistance and the thermal stability of a polyacetal resin composition and inhibiting the evolution of formaldehyde.

**SOLUTION:** This polyacetal resin composition is obtained by adding about 1-100 pts.wt. of a core-shell polymer and about 0.01-10 pts.wt. of an inhibitor to 100 pts.wt. of a polyacetal resin. The inhibitor can be selected from urea, a urea derivative and an amidine derivative. The urea derivative includes an N-substituted urea, a urea condensate, and a ureide compound (an acyclic ureide, a cyclic ureide or a metal salt of cyclic ureide). The amidine derivative includes an acyclic amidine and a non-melamine-based cyclic amidine. An antioxidant, a nitrogen-containing compound, a weather-(light-)resisting stabilizer, or the like, may be added to the polyacetal resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The polyacetal resin constituent which consists of a core shell polymer which has polyacetal resin, and the core of an elasticity polymer and the shell of a hard polymer; and at least one sort of inhibitors chosen from a urea or its derivative, and an amidine derivative.

[Claim 2] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose core shell polymer is a core shell polymer which does not contain the anion of isolation substantially.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose core shell polymer is a core shell polymer by which the emulsion polymerization was carried out under existence of the Nonion nature surfactant.

[Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 with which a core shell polymer contains a saturated fatty acid bis-amide.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a mono-N-permutation urea or a urea condensation product.

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which was chosen from the group which a urea derivative becomes from the condensation product of biuret, BIUREA, and a urea and an aldehyde compound and which is a kind at least.

[Claim 7] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is a condensation product of a urea and one to C6 aldehyde.

[Claim 8] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is mono-ureido or diureide.

[Claim 9] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is un-annular ureido or annular ureido.

[Claim 10] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which is at least one sort chosen from the group which a urea derivative becomes from the ureido of dicarboxylic acid, the ureido of alpha-oxy acid, the ureido of beta-aldehydic acid, ureido acid, allantoin, and its derivative.

[Claim 11] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of monochrome or diureide, and a metal.

[Claim 12] The polyacetal resin constituent according to claim 11 which is a salt with at least one sort of metals chosen from the group to which a urea derivative serves as monochrome or diureide from alkali metal, alkaline earth metal, a periodic-table 1B group metal, a periodic-table 2B group metal, a periodic-table 3B group metal, a periodic-table 4B group metal, and a periodic-table 8 group metal.

[Claim 13] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is the salt of allantoin or allantoin, and a metal.

[Claim 14] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose urea derivative is allantoin dihydroxy aluminum.

[Claim 15] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose amidine derivative is a creatinine or its derivative.

[Claim 16] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which contains the core shell polymer 1 – the 100 weight sections, and an inhibitor 0.01 – 10 weight sections to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 17] Furthermore, the polyacetal resin constituent containing a nitrogen content compound according to claim 1.

[Claim 18] Polyacetal resin mold goods which consisted of polyacetal resin constituents according to claim 1.

[Claim 19] Polyacetal resin mold goods according to claim 18 whose mold goods are at least one sort chosen from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, and medical components.

[Claim 20] (1) Polyacetal resin mold goods according to claim 18 whose amount of generating formaldehyde is

below surface area 2.5microper two g of mold goods when it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours and the amount of generating formaldehyde saves in the closed space of below surface area 1.5microper two g of mold goods or (2) temperature of 60 degrees C, and saturated humidity for 3 hours. [ of 1cm ] [ of 1cm ]

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] A formaldehyde yield is controlled remarkably and this invention relates to the polyacetal resin mold goods fabricated with the polyacetal resin constituent excellent in shock resistance, and said resin constituent.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in fields, such as autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, components for a life / makeup, and medical components. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with expansion of an application, and diversification.

[0003] It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that a mechanical strength does not fall in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, as a property required of polyacetal resin, that the affix (mold deposit) to metal mold does not occur, that mechanical physical properties do not fall to the bottom of a long-term heating condition (heat aging), and mold goods and a void, does not arise etc. Decomposition of the polymer at the time of heating is mentioned to one of the important factors of these phenomena. Especially polyacetal resin is essentially easy to be decomposed from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal resin, thermal stability is high and controlling generating of the formaldehyde from a molding processing process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has a bad influence on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment in a subassembly process, and the living environment of the use circumference of a final product.

[0004] In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition removal of the part for an unstable end, and using as an inactive stabilization end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, \*\*\*\* decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0005] However, even if it blends these stabilizers, it is difficult to control decomposition of polyacetal resin completely, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent in fact, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain, and work environment is worsened at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if it fabricates over long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to metal mold (mold deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, the fall of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer decomposition. From such a point, great efforts are continued in quest of the more effective stabilization formula about polyacetal resin.

[0006] As an antioxidant added by polyacetal resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and a melamine derivative, an amidine compound, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually used combining other

stabilizing agents.

[0007] Improving weatherability (light) nature, thermal stability, and a moldability is proposed by JP,6-136234,A by adding a melamine-formaldehyde polycondensation object as an anti-oxidant, a weathering (light) stabilizer, and other stabilizers to polyacetal resin.

[0008] However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal resin.

[0009] Furthermore, in order to give the property demanded in mold goods, such as autoparts, for example, shock resistance advanced in a large temperature requirement, adding thermoplastic polyurethane to polyacetal resin is proposed (JP,59-145243,A, JP,61-19652,A). However, since the adhesion of polyacetal resin and polyurethane is not enough, the ductility of the weld section of mold goods falls, or exfoliation arises on a mold-goods front face, and the appearance of mold goods is spoiled.

[0010] The polyoxymethylene constituent which consisted of polyacetal resin, a core shell polymer, an anti-oxidant, and a melamine-formaldehyde condensation product [insoluble in warm water and] meltable to dimethyl sulfoxide is indicated by JP,7-268180,A. However, this resin constituent is also difficult to control generating of formaldehyde effectively and notably. Therefore, it is difficult to make the stability (especially thermal stability) of polyacetal resin improve, maintaining shock resistance on high level.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to provide with mold goods the resin constituent which can give high shock resistance and thermal stability (especially melting stability at the time of fabrication) to polyacetal resin and its manufacture approach, and a list.

[0012] Other purposes of this invention can control generation of formaldehyde remarkably by little addition, and are to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve work environment and its manufacture approach, and a list.

[0013] It is to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve the shock resistance of a moldability and its manufacture approach, and a list while it controls generation of formaldehyde and can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and extraction of the decomposition product from mold goods and the heat deterioration of mold goods, even if the purpose of further others of this invention is under a severe condition.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Maintaining shock resistance on high level, when the core shell polymer, and a urea, its derivative or an amidine derivative was combined as a result of considering wholeheartedly the stability of polyacetal resin, and a shock-proof improvement in order that this invention persons might attain the above-mentioned purpose, they find out that polyacetal resin can be stabilized in a large temperature requirement, and came to complete this invention.

[0015] That is, the polyacetal resin constituent of this invention consists of a core shell polymer which has polyacetal resin, and the core of an elasticity polymer and the shell of a hard polymer, and at least one sort of inhibitors (inhibitor to generation of formaldehyde) chosen from a urea or its derivative, and an amidine derivative.

[0016] The core shell polymers (for example, core shell polymer by which the emulsion polymerization was carried out under existence of the Nonion nature surfactant) which do not contain the anion of isolation substantially are contained in said core shell polymer, and the core shell polymer may contain the high-class saturated fatty acid amide (for example, saturated fatty acid bis-amide) in it.

[0017] N-permutation urea, a urea condensation product, mono-ureido, diureide, etc. may be contained in said urea derivative, and you may be non-annular ones or annular ureido derivatives, those metal salts, etc. The additives contained in resin are the core shell polymer 1 – the 100 weight sections, an inhibitor 0.01 – 10 weight sections extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section.

[0018] Furthermore, the mold goods which consisted of said polyacetal resin constituents are also contained in this invention.

[0019] In addition, in this specification, it uses for the semantics containing N-permutation urea, a urea condensation product, non-annular one or an annular ureido derivative, the metal salt of annular ureido, etc. with a "urea derivative." Moreover, the compound which has the structure of  $RC(NH_2)=NH$  (R is substituents, such as an alkyl group) is named an "amidine derivative" generically, and it uses for the semantics also containing an un-annular amidine and a non-melamine system annular amidine. Moreover, nitrogen content compounds other than an "inhibitor" are only called "nitrogen content compound."

[0020]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention consists of polyacetal resin, a core shell polymer, and at least one sort of formaldehyde inhibitors chosen as a list from a urea or its derivative, and an amidine derivative.

[0021] [Polyacetal resin] polyacetal resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ( $-CH_2O-$ ) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon", etc.) which contain other comonomer units in addition to polyacetal homopolymers (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirline", the Asahi Chemical Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.) and an oxy-methylene group are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ( $-CH_2CH_2O-$ ), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit — small quantity, for example, the polyacetal resin whole, — receiving — 0.01–20–mol % — desirable — 0.03–10–mol % (for example, 0.05–5–mol %) — it can choose from the range of about 0.1–5 mol % still more preferably.

[0022] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be a block copolymer besides a random copolymer, a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, or those anhydrides etc. There is especially no limit, and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal, and whenever [branching], and a degree of cross linking, they are good.

[0023] Said polyacetal resin can be manufactured by carrying out the polymerization of cyclic ether, such as aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and an acetaldehyde, a trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, 1, 3-dioxolane, a diethylene-glycol formal, and a 1,4-butanediol formal, or the annular formal.

[0024] The special feature of this invention raises thermal stability and processing stability, and is in the point which controls generating of formaldehyde remarkably while it improves the shock resistance of polyacetal resin greatly by adding combining a core shell polymer and an inhibitor. If said inhibitor is used, the stabilization effect which exceeds the conventional stabilizer far will be discovered, and the polyacetal resin constituent excellent in thermal stability and workability will be obtained.

[0025] [Core shell polymer] core shell polymers are the core of an elasticity polymer (rubbery polymer, rubber elasticity object) or an elasticity polymer phase, and a polymer which equipped the outermost layer with the shell of a hard polymer (vitrified polymer), and can be manufactured by the approach of common use using a monomer, a surfactant, a polymerization initiator, and water. A commercial item can also be used as a core shell polymer. Moreover, as a commercial item For example, the trade name "acryloid KM330" by loam – and – Haas and "KM653", "Palaloid KCA-102" and "KCA-301" made from Kureha Chemistry, "Staphyloid PO-0270", "PO-0143", and "PO-0135" by Takeda Chemical Industries, Ltd., The "money ace FM" of Kaneka Co., Ltd., "meta-BUREN C-102" by Mitsubishi Rayon Co., Ltd., "E-901", "W-800", "S-2001", etc. can be illustrated.

[0026] A core shell polymer is usually obtained by the seed emulsion-polymerization method, for example, a multistage emulsion-polymerization method which carries out sequential covering with the polymer of the phase which follows the polymer generated in the phase to precede and which continued. The intermediate phase mentioned later may be formed between the core phase of a core shell polymer, and a shell phase.

[0027] About manufacture of the core shell polymer by such seed emulsion-polymerization method, JP,3-14856,A, JP,5-271361,A, JP,9-95589,A, JP,9-310005,A, etc. can be referred to.

[0028] As a monomer which the polymerization of a first stage eye is a reaction which forms elasticity or rubbery polymer in a multistage emulsion polymerization, and constitutes elasticity or rubbery polymer The various polymerization nature monomers of -30 degrees C or less which form a rubber elasticity object, for example, glass transition temperature The polymerization nature monomer which forms the rubber elasticity object of (-40 degrees C – about -100 degrees C [ for example, ]) can be used, and alkyl acrylate or these mixture of carbon numbers 2–8 of conjugated diene and an alkyl group etc. are mentioned. As conjugated diene, a butadiene, an isoprene, a chloroprene, etc. are mentioned and especially a butadiene is desirable. As alkyl acrylate of the carbon numbers 2–8 of an alkyl group, ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, hexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. are mentioned, and especially ethyl acrylate and butyl acrylate are used preferably, for example.

[0029] In the polymerization of a first stage eye, copolymerization of the alkyl methacrylate, such as vinylcyanides, such as aromatic series vinyl, such as the monomer in which conjugated diene alkyl acrylate, etc. and copolymerization are possible, for example, styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, aromatic series vinylidene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, cyanidation vinylidene, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and butyl methacrylate, etc. may be carried out.

[0030] the case where it is 20 or less % of the weight of the total amount of monomers even if the case where a monomer does not contain conjugated diene, and conjugated diene are included in the polymerization of the first stage eye for forming a core — a cross-linking monomer and a graft-sized monomer — \*\*\* for small

quantity — things can attain high shock resistance.

[0031] As a cross-linking monomer, alkane polyol poly (meta) acrylate, such as aromatic series divinyl monomers, such as a divinylbenzene, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, hexane JIORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, oligo ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, and TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, etc. is mentioned, for example. These cross-linking monomers are independent, or two or more sorts can use them, mixing. Butylene GURIKORUJI (meta) acrylate, hexane JIORUJI (meta) acrylate, etc. are contained in a desirable cross-linking monomer. As a graft-ized monomer, unsaturated-carboxylic-acid allyl ester, such as for example, allyl compound (meta) acrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, and diaryl itaconate, etc. is mentioned, and allyl compound methacrylate is used preferably. Such a cross-linking monomer and a graft-ized monomer are preferably used zero to 5% of the weight as opposed to the total amount of monomers which constitutes a core, respectively in about 0.1 – 2% of the weight of the range.

[0032] The shell of the outermost layer is formed by hard or the vitrified polymer, and 40 degrees C or more (for example, about 50–120 degrees C) of glass transition temperature of a vitrified polymer are 60 degrees C or more (for example, about 70–120 degrees C) preferably, for example. The monomer in which C1–4 alkyl-methacrylate, such as the hard monomer which forms the polymer of said glass transition temperature, for example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, and t-butyl methacrylate, these methacrylate, and copolymerization are possible as a monomer which constitutes a vitrified polymer is mentioned. Methyl methacrylate is desirable among C1–4 alkyl-methacrylate. As a monomer in which C1–4 alkyl-methacrylate and copolymerization are possible, vinyl monomers, such as vinylcyanides, such as aromatic series vinyl, such as alkyl acrylate, such as ethyl acrylate and butyl acrylate, styrene, vinyltoluene, and alpha methyl styrene, aromatic series vinylidene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, and cyanidation vinylidene, are mentioned, for example. Ethyl acrylate, styrene, acrylonitrile, etc. are contained in the monomer in which desirable copolymerization is possible. these monomers — C1–4 alkyl-methacrylate (methyl methacrylate etc.) — it is used as mixture with the monomer in which C1–4 alkyl-methacrylate (methyl methacrylate etc.) and copolymerization are independent or possible.

[0033] In the polyacetal resin constituent of this invention, the property of polyacetal and a core shell polymer can be effectively discovered by introducing functional groups, such as a carboxyl group, an acid-anhydride radical, an epoxy group, an amide group, and hydroxyl, into the shell of a core shell polymer. Copolymerization of the monomer which constitutes said shell, and the polymerization nature monomer which has said functional group, and the generated processing of a polymer can perform installation of these functional groups to shell.

[0034] As a polymerization nature monomer which has a carboxyl group, an acrylic acid, a methacrylic acid, and partial saturation dicarboxylic acid are illustrated, for example. As this partial saturation dicarboxylic acid, for example, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, a citraconic acid, mesaconic acid, aconitic acid, a methylmalonic acid, etc. are mentioned, and an itaconic acid etc. is desirable.

[0035] Installation of an acid-anhydride radical can carry out dehydration processing of the core shell polymer which introduced partial saturation dicarboxylic acid residue into shell by copolymerization by various approaches, such as stoving under an inert gas ambient atmosphere, heat-treatment which lets an extruder pass, and use of a dehydrating agent, and can be performed by changing a part of carboxyl group [ at least ] into an acid-anhydride radical.

[0036] As a polymerization nature monomer which has an epoxy group, glycidyl (meta) acrylate etc. is mentioned and glycidyl methacrylate is used in many cases, for example.

[0037] As a polymerization nature monomer which has hydroxyl, hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, etc. are mentioned, and hydroxyethyl methacrylate etc. is used preferably, for example.

[0038] The amount of the polymerization nature monomer used which has a functional group is about 1 – 10 % of the weight still more preferably 0.5 to 15% of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight as opposed to the whole monomer which constitutes shell.

[0039] the range in which the rate of a core and shell does not spoil shock resistance — it can choose — a core / shell = 40 / 60 – 95 / 5 (% of the weight) — desirable — 50 / 50 – 90 / 10 (% of the weight) — it is 80 / [ 60 / 40 – ] 20 (% of the weight) extent still more preferably. [ for example, ]

[0040] In said core shell polymer, the intermediate phase may exist between a core and shell. An intermediate phase can form the polymerization nature monomer which forms the rubbery polymer which forms vitrified polymers, such as a polymerization nature monomer which has functional groups, such as various polymerization nature compounds, for example, glycidyl (meta) acrylate, an acrylic acid (meta), and hydroxyethyl (meta) acrylate, and methyl methacrylate, such as a polymerization nature monomer and butyl acrylate, by carrying out a polymerization in the suitable phase of a seed multistage emulsion polymerization. 1 – of the whole monomer

which can choose an intermediate phase variously according to the property of a desired core shell polymer, and can also choose suitably the rate of the polymerization nature monomer which forms an intermediate phase according to a polymerization nature monomer, for example, constitutes a core shell polymer — it is about 5–30 % of the weight preferably 50% of the weight. In addition, when an intermediate phase is a vitrified polymer, it can be considered that an intermediate phase is a part of shell, and when an intermediate phase is rubbery polymer, it can regard as a part of core.

[0041] The structures of a core shell polymer of having such an intermediate phase may be the multilayer structure to which a layer intervenes between a core and shell, and salami structure which the intermediate phase is distributing by the shape of a particle in a core. In the core shell polymer which has salami structure, when still extreemer, the intermediate phase to distribute may form the heart in the core of a core. Such a core shell polymer of structure may be generated when the aromatic series vinyl monomer represented by styrene is used as a configuration monomer of an intermediate phase. If the core shell polymer which has an intermediate phase is used, in addition to shock resistance, a bending elastic modulus, heat deflection temperature, and an appearance (control of gloss, change of the color tone by refractive-index change) may be improved.

[0042] the range which the rate of a core shell polymer can improve shock resistance, and does not spoil the property of polyacetal resin — it can choose — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — the 1–100 weight section — desirable — 5–75 weight section — it is 10–60 weight section extent still more preferably, and is usually 15–50 weight section (especially 20–40 weight section) extent. If many [ if there are few additions of a core shell polymer, the shock resistance of a polyacetal resin constituent may not be improved so much, and /too ], the rigidity and thermal resistance of a polyacetal resin constituent may be spoiled.

[0043] In a desirable core shell polymer, the anion of isolation is not detected substantially. The core shell polymer by which the anion of isolation is not detected substantially means the core shell polymer which is extent with which an anion is not detected by the qualitative test of the usual anion. As the measuring method, weighing capacity of the 5g (core shell polymer) of the samples is carried out to a flask, 20ml of ion exchange water is added, and it agitates with a magnetic stirrer for 3 hours. For example, subsequently Divide into two the filtrate filtered through the No.5C filter paper, and 0.5ml of barium chloride water solutions is added to one side 1%. After performing the approach (qualitative test of sulfate ion) of carrying out comparison observation of the generating of muddiness, and same processing, it replaces with a barium chloride water solution 1%, 0.1-N silver-nitrate water solution is added, and existence of an anion can be checked by the approach (qualitative test of halogen ion) of carrying out comparison observation of the generating of muddiness. A desirable core shell polymer is a core shell polymer in which these anions do not exist at all.

[0044] In addition, although a core shell polymer can be obtained by carrying out the polymerization of the monomer according to a multistage emulsion polymerization under existence of various emulsifiers, such as an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, and the Nonion nature surface active agent, it may have a bad influence on the stability of polyacetal resin depending on the class of emulsifier. Therefore, it is advantageous to use the core shell polymer by which the emulsion polymerization was carried out under existence of the Nonion nature surfactant as an emulsifier. As an Nonion nature surfactant, you may be any of a low-molecular-weight surfactant, an oligomer mold surfactant, and a high molecular surface active agent. In the Nonion nature surface active agent, for example, polyoxyethylene alkyl phenyl ether (polyoxyethylene nonylphenyl ether etc.), polyoxyethylene long-chain alkyl ether (polyoxyethylene stearylether —) the polyoxyethylene lauryl ether etc. — etc. — an ether mold surfactant — Ester mold surfactants, such as polyoxyethylene higher-fatty-acid ester (polyoxyethylene monostearate etc.), Block copolymers, such as sorbitan ester mold surface active agents, such as polyoxyethylene sorbitan higher-fatty-acid ester (polyoxyethylene sorbitan monolaurate etc.), and a polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, etc. are mentioned. these surfactants — a kind — or two or more sorts can be used, combining. In addition, the Nonion nature surfactant may be used combining an anionic surfactant, as long as it is the range which does not spoil the stability of polyacetal resin.

[0045] The amount of the surfactant used can be suitably chosen in the range which does not spoil the stability of an emulsion polymerization etc., for example, can be chosen from about 0.1–10% of the weight of the range to the monomer whole quantity.

[0046] Furthermore, as a polymerization initiator in an emulsion polymerization, although persulfate, such as potassium persulfate and ammonium persulfate, may be used, in order to raise the stability of polyacetal resin, it is advantageous to use azo system polymerization initiators, such as peroxides [, such as the polymerization initiator which can control installation of an anion component to a core shell polymer, for example, a hydrogen peroxide, a cumene hydroperoxide, and diisopropylbenzene hydroperoxide, ], azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis-isobutyrate-dimethyl, 2, and 2'-azobis (2-amino propane) dihydrochloride. In addition, a polymerization initiator

may be a redox system polymerization initiator which consisted of said polymerization initiators and reducing agents.

[0047] In order to improve the hinge property of polyacetal resin and a core shell polymer, as for a core shell polymer, it is desirable that a high-class saturated fatty acid amide, especially a saturated fatty acid bis-amide are included as lubricant. A saturated fatty acid bis-amide can be expressed with the following type.

[0048] R1 a—CONH—R2—NHCO—R1b (the inside of a formula, R1a, and R1b are the same — or it differs, the aliphatic series alkyl group of carbon numbers 10—26, a permutation alkyl group, an aryl group, and a permutation aryl group are shown, and R2 shows the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1—12) Said R1a and R1b are aliphatic series alkyl groups which constitute saturated fatty acid, and can usually illustrate undecanoic acid, a lauric acid, a tridecane acid, a myristic acid, a pentadecane acid, a palmitic acid, margaric acid, stearin acid, a nonadecane acid, arachidic acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, etc. as saturated fatty acid. C12—22 saturation higher fatty acids, such as stearin acid, are contained in desirable saturated fatty acid. R2 is alkylene groups, such as methylene, ethylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, and a hexamethylene radical, and a methylene group and its ethylene are usually desirable. Methylenebis stearin acid AMAIDO and ethylene bis-stearin acid AMAIDO are contained in a desirable saturated fatty acid bis-amide.

[0049] the amount of the fatty-acid amide (especially fatty-acid bis-amide) used — the core shell polymer 100 weight section — receiving — 0.3 — 5 weight section — desirable — 1 — 5 weight section — it is 2 — 4 weight section extent especially.

[0050] [— an inhibitor —] — formaldehyde — an inhibitor — inside — a urea — a derivative — \*\*\*\*\* — for example — an alkyl group — etc. — a substituent — having permuted — N — a permutation — a urea — [— for example, — N — methyl — the body — N — ethyl — the body — etc. — N—C — one — six — alkyl — the body — alkylene — diurea (for example, C1—6 alkylene diurea, such as methylene diurea etc.) — etc. —] — a urea — a condensation product — etc. — mentioning — having . A urea condensation product may be non-annular, or may be annular, and the dimers (for example, biuret, BIUREA, etc.) of a urea, the polymer of a urea, the condensation product of a urea and an aldehyde compound, etc. are contained in an un-annular condensation product. As this condensation product, a condensation product with one to C6 aldehyde, for example, the un-annular condensation product of a urea and isobutyraldehyde, the un-annular condensation product of ureas (iso butyldene diurea etc.) and formaldehyde, etc. are mentioned. In the un-annular condensation product of said urea and formaldehyde, 1 or two or more urea units may condense, and the urea unit of an individual (n+1) may condense through n methylene chains (n is one or more integers). Said un-annular condensation product is independent, or is combined two or more sorts and can be used as mixture. This mixture is marketed from Mitsui Chemicals, Inc. as for example, Holm nitrogen (mixture, such as methylene diurea, dimethylene TORIUREA, and trimethylene tetra-urea). Moreover, a urea derivative may be a urea-resin. A urea derivative is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0051] Ureido derivatives (for example, mono-ureido and diureide, or those derivatives etc.) are contained in a desirable urea derivative. Furthermore, un-annular ureido or annular ureido is contained in a urea derivative.

[0052] as un-annular mono-ureido — ureido acid [ of C2—6 dicarboxylic acid ] [— for example carboxylic-acid [which has], these derivatives (for example, acid amide of ureido acid), or ureido radicals, such as ureido acid (oxaluric acid) of oxalic acid, and ureido acid (MARONURU acid) of a malonic acid, — for example Ureido radical content C1—6 monocarboxylic acid, such as a UREIDOGI acid and an ureido acetic acid, Carbamide radical content C2—6 dicarboxylic-acid [, such as ureidosuccinic acid (carbamoylaspartic acid), ]], Or these carbamide radical content acid amides (an allophanic-acid anilide, allophanic-acid amide, etc.), carbamide radical content ester (allophanic-acid ester etc.), etc. can be illustrated. As un-annular diureide, the diureide [for example, the diureide (allantoic acid) of an acetic acid etc.] of C2—6 carboxylic acid etc. can be illustrated.

[0053] As annular mono-ureido, the annular condensation product of a urea and an acetaldehyde, allantoins (for example, clo dust DIN diurea etc.), these derivatives, etc. are mentioned.

[0054] Mono-ureido or diureide, especially an annular ureido derivative Moreover, a metal salt, For example, an alkali-metal salt (periodic-table 1A group metal salts, such as Li, Na, and K), An alkaline-earth-metal salt (periodic-table 2A group metal salts, such as Mg, calcium, Sr, and Ba), A periodic-table 1B group metal salt (salt with Cu, Ag, etc.), a periodic-table 2B group metal salt (salt with Zn etc.), Metal salts (metal salt of 1 — tetravalent extent), such as a periodic-table 3B group metal salt (salt with aluminum, Ga, In, etc.), a periodic-table 4B group metal salt (salt with Sn, Pb, etc.), and a periodic-table 8 group metal salt (salt with Fe, Co, nickel, Pd, Pt, etc.), may be formed.

[0055] Especially, allantoin and its derivative are mentioned to a desirable annular ureido derivative, and a compendium "DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol.1 and p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)" can be referred to about an allantoin derivative to it. The permutation allantoin derivative

which various kinds of substituents, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, and an aryl group, permuted as an allantoin derivative, for example for example, 1-methyl object, 3-methyl object, 3-ethyl object, and 5-methyl object — 1, 3-dimethyl object, 1, 6-dimethyl object, 1, 8-dimethyl object, 3, 8-dimethyl object, Monochrome, such as 1, 3, a 6-trimethyl object, 1 and 3, and a 8-trimethyl object, JI, or a tree C1-4 alkylation object, Metal salt [alkali-metal salts [, such as an aryl substitution product ], such as 5-phenyl object (periodic-table 1A group metal salt), an alkaline-earth-metal salt (periodic-table 2A group metal salt), a salt with a periodic-table 1B group metal, a salt with a periodic-table 2B group metal, a salt with a periodic-table 3B group metal; a salt with a periodic-table 4B group metal, a salt with a periodic-table 8 group metal, etc. —] — The resultant of allantoin and an aldehyde compound (for example, [an allantoin formaldehyde adduct or its alcoholic denaturation objects] (alkoxy methyl object etc.) etc.), resultant [ of allantoin and nitrogen content compounds (the amino group or imino group content compound) ] [— for example Compounds (a salt, molecular compound (complex), etc.) with 2-pyrrolidone-5-carboxylate, compound [ of allantoin and an imidazole compound ] (salt, molecular compound (complex), etc.)], an organic-acid salt, etc. can be used. As an example of the metal salt of allantoin, allantoin dihydroxy aluminum, allantoin chloro hydroxy aluminum, etc. can be illustrated, and allantoin sodium-dl pyrrolidone carboxylate etc. can be illustrated as a resultant with the amino group or an imino group content compound.

[0056] JP,51-36453,A can be referred to about the compound of allantoin and 2-pyrrolidone-5-carboxylate, and JP,52-102412,A, JP,52-25771,A, JP,52-25772,A, JP,52-31072,A, JP,51-19771,A, etc. can be referred to about the resultant of allantoin and basic amino acid. JP,57-118569,A etc. can be referred to about the compound of allantoin and an imidazole compound. Especially the spacial configuration of allantoin and its derivative may not be restricted, but may be any of d bodies, I bodies, and dl object. These allantoin and its derivative are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0057] An amidine including the configuration unit expressed with  $RC(=NH)NH_2$  (R shows a hydrogen atom, an alkyl group, and an acyl group.) and its derivative are contained in an amidine derivative. The structure of an amidine derivative may be non-annular and may be the annular amidine of a non-melamine system. Furthermore, the guanidine (guanidine or its derivative) said whose R is an amino group may be contained in an amidine derivative, and also about guanidine, the structure may be non-annular or may be annular. An amidine or its derivative is contained in an un-annular amidine. Desirable amidines are guanidine and glycocyamine, guano phosphorus, creatines, or those derivatives are contained in un-annular guanidine.

[0058] Desirable guanidine is annular guanidine. although not influenced by especially the size of a ring, five membered-rings or 6 membered-ring compounds are [ that annular guanidine should just contain  $-R_1NC(=NH)NR_2-$  ( $R_1$  and  $R_2$  are the same — or it differs and a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group is shown.) as a configuration unit of a ring ] desirable. As an alkyl group expressed with  $R_1$  and  $R_2$ , as C1-4 alkyl group especially a methyl group or an ethyl group, and an acyl group, C1-4 acyl group especially a formyl group, an acetyl group, or a propionyl radical is desirable, and especially a hydrogen atom is desirable among said formula.

[0059] To desirable annular guanidine, as a 5 membered-ring nitrogen content compound Glycocyamidine or its derivative for example, glycocyamidine, thioglycocyamidine, and a creatinine — Oxalyl guanidine, such as 4-methyl glycocyamidine, 4, and 4-glycocyamidine, or annular guanidine similar to the structure For example, (oxalyl guanidine, 2, 4-diimino parabanic acid, 2 and 4, 5-TORIIMINO parabanic acid), etc., The compounds (for example, imino urazole, imino thio urazole, GUANAJIN, etc.) which permuted at least one oxo-radical (=O) by the imino group (=NH) between two oxo-radicals (=O) of urazole can be illustrated. To desirable 6 membered-ring nitrogen content compound, annular guanidine compounds, such as annular guanidine, such as a non-melamine system compound, for example, isocyanuric acid imide, or its derivatives (for example, iso ammelide, iso AMMERIN, or these N substitution products etc.), malonyl guanidine, and tart RONIRU guanidine, or a derivative of those, and meso KISARIRU guanidine, etc. can be illustrated.

[0060] Especially in said guanidine, glycocyamidine or its derivative is desirable. Glycocyamidine (for example, creatinine etc.) is mentioned as most desirable annular nitrogen content compound.

[0061] As an inhibitor, said urea, a urea derivative, or an amidine derivative may be used by independent [ its ], and may be used combining two or more sorts.

[0062] the rate of an inhibitor — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 — 10 weight section (for example, 0.01 — 5 weight section) — desirable — 0.02 — 5 weight section — even if it is 0.0 — 2.5 weight section extent still more preferably and is 0.03 — 1.5 weight section (for example, 0.1 — 1.5 weight section) extent, generation of formaldehyde can be controlled notably.

[0063] component] besides [— said inhibitor — it — although remarkable stability can be given to polyacetal resin even if independent — an antioxidant, a nitrogen content compound (especially basic nitrogen content compound), alkali, or an alkaline earth metal (especially metal inorganic-acid salts, such as an organic carboxylic-acid metal salt, a metallic oxide, and a metal carbonate) — a kind — or two or more sorts may be

used, combining.

[0064] For example, phenol systems (hindered phenols etc.), an amine system, the Lynn system, a sulfur system, a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. are contained in an antioxidant.

[0065] In a phenolic antioxidant, hindered phenols (4-methyl-6-t-butylphenol), for example, 2,2'-methylene bis, 4,4'-methylenebis (2,6-G t-butylphenol), 4, and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1 and 3,5-trimethyl-2,4,6-tris (3,5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A 1,6-hexanediol-screw [3-(3,5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3,5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-G t-butylphenol) propionate, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy-3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, Stearyl-2-(3,5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionate, Distearyl-3,5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, N and N'-hexa methylenebis (3,5-G t-butyl-4-hydroxy-hydronium SHIMMU amide), 3,9-screw {2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl}-tetraoxaspiro [2,4,8, and 10] [5,5] undecane, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1,3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, etc. are contained.

[0066] a phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl-1,4-phenylenediamine, 4, and 4'-J1 (alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine etc. is contained in an amine system anti-oxidant.

[0067] In the Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, Tris nonylphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, Phenyl di-isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenyl) JITORIDE sill phosphite, Tris (2,4-G t-butylphenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-methylphenyl) phosphite, Tris (2,4-G t-amyl phenyl) phosphite, tris (2-t-butylphenyl) phosphite, Screw (2-t-butylphenyl) phenyl phosphite, tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Tris [2 and 4-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Phosphite, such as tris (2-cyclohexyl phenyl) phosphite and tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite; A triethyl phosphine, A TORIPURO pill phosphine, tributyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, A diphenyl vinyl phosphine, allyl compound diphenylphosphine, triphenyl phosphine, A methylphenyl-p-anisyl phosphine, p-anisyl diphenylphosphine, p-tolyl diphenylphosphine, a G p-anisyl phenyl phosphine, A G p-tolyl phenyl phosphine, a tree m-aminophenyl phosphine, A tree 2,4-dimethylphenyl phosphine, trees 2 and 4,6-trimethyl phenyl phosphine, Phosphine compounds, such as tree o-tolyl phosphine, tree m-tolyl phosphine, tree p-tolyl phosphine, tree o-anisyl phosphine, tree p-anisyl phosphine, 1, and 4-screw (diphenyl phosphino) butane, etc. are contained.

[0068] 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is contained in a hydroquinone system anti-oxidant, and it is for example, 6-ethoxy in a quinoline system anti-oxidant. - 2,2,4-trimethyl-A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is contained and dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, etc. are contained in a sulfur system anti-oxidant.

[0069] these antioxidants — a kind — or two or more sorts can be used together.

[0070] A phenolic antioxidant (especially hindered phenols) etc. is contained in a desirable antioxidant. the inside of hindered phenols — especially — polyol-Pori — [(branching C3-6 alkyl group and hydroxy group permutation phenyl) propionate] — for example C2-10 alkylene diol-screws, such as a 1,6-hexanediol-screw [3-(3,5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3,5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate] for example Triethylene glycol-screw [3-J1 or TORIOKISHI C2-4 alkylene diol-screws [3-(3,5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate], such as propionate]; (3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) For example C3-8 alkane triol-screws, such as glycerol tris [3-(3,5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3,5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Pentaerythritol tetrakis [3-(3,5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) C4-8 alkane tetra-all tetrakis [3-(3,5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate], such as propionate], etc. is desirable.

[0071] These antioxidants are independent or can be used two or more sorts. the content of an antioxidant — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 — 5 weight section — desirable — the 0.05 — 2.5 weight section — it can choose from the range of 0.1 — 1 weight section extent especially.

[0072] A low molecular weight compound and a high molecular compound (nitrogen content resin) are contained in a basic nitrogen content compound. As a nitrogen content low molecular weight compound, for example Fatty amines, such as monoethanolamine and diethanolamine, aromatic amine (aromatic series secondary amine or tertiary amine, such as ortho toluidine, para toluidine, and p-phenylene diamine), An amide compound (multiple-valued carboxylic amide, such as a chestnut amide and isophthalic acid diamide, p-amino benzamide, etc.), A hydrazine or its derivative (hydrazides, such as a hydrazine, a hydrazone, and multiple-valued carboxylic-acid hydrazide etc.), poly amino triazine (guanamines, such as guanamine, acetoguanamine, and benzoguanamine, or

those derivatives —) A melamine or its derivative, a uracil or its derivative, cytosines (a uracil, uridine, etc.), or the derivatives (a cytosine, cytidine, etc.) of those can be illustrated.

[0073] the amino resin (condensation resin, such as guanamine resin, melamine resin, and guanidine resin, —) generated by the reaction with formaldehyde as nitrogen content resin, for example Copolycondensation resin, such as phenol-melamine resin, benzoguanamine-melamine resin, and aromatic series polyamine-melamine resin etc., Aromatic amine-formaldehyde resins (aniline resin etc.), polyamide resin for example, independent or copolymerization polyamides, such as nylon 3, nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, nylon MXD6, Nylon 46, Nylon 610, nylon 6-11, Nylon 612, and nylon 6-66-610, — Polyester amide, such as a permutation polyamide which has a methylol radical and an alkoxy methyl group, polyamidoimide, polyacrylamide, the poly amino thioether, polyurethane, etc. can be illustrated.

[0074] Poly amino triazine (a melamine or its derivative) and nitrogen content resin (amino resin, such as melamine resin, polyamide resin, etc.) are contained in a desirable nitrogen content compound. Especially a melamine, amino resin (melamine resin etc.), and polyamide resin are desirable, and bridge formation amino resin is desirable also in amino resin. furthermore, melamine resin (melamine-formaldehyde resin) — especially bridge formation melamine resin is desirable.

[0075] these nitrogen content compounds — independent — or two or more sorts — it can be used — the amount of the nitrogen content compound used — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 — 5 weight section — it can choose from the range of 0.05 — 2.5 weight section (especially 0.1 — 1 weight section) extent preferably.

[0076] as alkali or an alkaline earth metal compound — salt (carboxylic-acid metal salt); hydroxide; with a carboxylic acid, alkali metal (sodium, potassium, etc.), or alkaline earth metals (magnesium, calcium, or barium) — metallic-oxides [, such as CaO and MgO, ]; — inorganic-acid salt; alkoxides, such as metal carbonates, such as CaCO<sub>3</sub> and MgCO<sub>3</sub>, a silicate, a borate, and phosphate, etc. can be illustrated (the methoxide of said metal, ethoxide, etc.).

[0077] As a carboxylic acid which constitutes said carboxylate, with a carbon number of about one to 36 saturation or partial saturation aliphatic carboxylic acid can be used. Moreover, these aliphatic carboxylic acid may have hydroxyl. As said saturation aliphatic carboxylic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a capric acid, A lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, arachidic acid, saturation C1-36 monocarboxylic acid, such as behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a montanoic acid, a melissic acid, and a cello blastin acid, and multiple-valued carboxylic-acid [— for example Saturation C2-36 dicarboxylic acid, such as oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, and an adipic acid, Saturation C6-36 tricarboxylic-acid [, such as tricarballylic acid and butane tricarboxylic acid, ]] or these oxy acid (for example, a lactic acid, hydroxybutyric acid, a hydroxy lauric acid, a hydroxy palmitic acid, hydroxy stearin acid, a citric acid, etc.) can be illustrated. As partial saturation aliphatic carboxylic acid, partial saturation C3-36 carboxylic acids or these oxy acid (for example, a PUROPI all acid, a steer roll acid, etc.), such as undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, a sorbic acid, linolic acid, a linolenic acid, and an arachidonic acid, etc. can be illustrated.

[0078] that said alkali or an alkaline-earth-metal compound is independent or two sorts or more — combining — it can be used — the rate — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.001 — 10 weight section — it can choose from the range of 0.001 — 5 weight section (especially 0.001 — 2 weight section) extent preferably.

[0079] Said antioxidant, a nitrogen content compound and alkali, or an alkaline-earth-metal compound may be combined and used, respectively.

[0080] A weathering (light) stabilizer may be added in the resin constituent of this invention. In a weathering (light) stabilizer, benzotriazol system compound [2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, Hydroxyl content benzotriazols (for example), such as 2-(2'-hydroxy-3' and 5'-G t-butylphenyl) benzotriazol and 2-[2-hydroxy-3 and 5-screw (alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl] benzotriazol ], such as benzotriazols which have a hydroxyl permutation aryl group, A benzophenone system compound [hydroxyl content benzophenones, such as 2 and 4-dihydroxy benzophenone,], An aromatic series benzoate system compound [alkylphenyl SARISHI rates, such as a p-t-butylphenyl SARISHI rate,], A cyanoacrylate system compound [cyano group content diphenyl acrylate, such as 2-ethylhexyl-2-cyano-3 and 3-diphenyl acrylate,], An oxalic acid anilide system compound [oxalic acid diamides, such as N-(2-ethyl phenyl)-N'-(2-ethoxy-5-t-butylphenyl) oxalic acid diamide,], The piperidine derivative which has a hindered amine system compound [steric hindrance nature machine (4-acetoxy-2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, etc.), Piperidine derivative polycondensation object [ of the amount of giant molecules ] (succinic-acid dimethyl-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine polycondensation object etc.)] etc. can be illustrated. these weathering (light) stabilizers — one sort — or two or more sorts can be

used.

[0081] the addition of a weathering (light) stabilizer — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 — 5 weight section (for example, 0.01 — 3 weight section) — desirable — 0.01 — 2 weight section — it is 0.1 — 2 weight section (for example, 0.1 — 1.5 weight section) extent still more preferably.

[0082] Moreover, it is also possible to mix a coloring agent further to the polyacetal resin constituent of this invention. Various colors or a pigment can be used as a coloring agent. The solvent color of a color is desirable and an azo system color, an anthraquinone system color, a phthalocyanine system color, or a naphthoquinone system color is mentioned. About a pigment, both an inorganic pigment and an organic pigment can be used. As an inorganic pigment, a titanium system pigment, a zinc system pigment, carbon black (furnace black, channel black, acetylene black, KETCHIEN black, etc.), an iron system pigment, a molybdenum system pigment, a cadmium system pigment, a lead system pigment, a cobalt system pigment, an aluminum system pigment, etc. can be illustrated, and azo pigment, the Anthraquinone system pigment, phthalocyanine pigment, the Quinacridone system pigment, a perylene system pigment, a perinon system pigment, isoindole pigment, a dioxazine system pigment, or the Indanthrene system pigment can be illustrated as an organic pigment. The above coloring agents may be used independently and may be used combining two or more coloring agents. If the high coloring agent of optical shielding effects, such as carbon black or a titanium white (titanium oxide), is used, weatherability (light) nature can be improved.

[0083] the content of a coloring agent — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0 — 5 weight section (for example, 0.01 — 5 weight section) — desirable — 0.1 — 4 weight section — it is 0.3 — 3 weight section extent still more preferably.

[0084] To the resin constituent of this invention, resin (independent or the copolymer of C1—10 alkyl (meta) acrylate, such as polymethylmethacrylate), for example, acrylic resin, polycarbonate resin, etc. may be added if needed. Moreover, a poor appearance, such as a crack, can be controlled by adding surface treatment agents, such as univalent or fatty acid ester of polyhydric alcohol, and ether of polyhydric alcohol.

[0085] the polyacetal resin constituent of this invention — the need — responding — various additives, for example, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a flame retarder, a surface active agent, an antimicrobial agent, an antifungal agent, various polymers, a bulking agent, etc. — one sort — or two or more sorts may be combined and you may add.

[0086] The polyacetal resin constituents of this invention may be powder-like mixture and melting mixture, and can be prepared by mixing with polyacetal resin, and a core shell polymer and an inhibitor by the approach of common use of other additives as occasion demands. For example, after mixing \*\* each component, kneading with the extruder of one shaft or two shafts, extruding and preparing a pellet. The pellet (masterbatch) with which presentations once differ is prepared. the approach of fabricating, and \*\* — Specified quantity mixing (dilution) of the pellet is carried out, shaping is presented, after making an inhibitor adhere to the pellet of the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation, and \*\* polyacetal resin, by spraying etc. it fabricates and the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation etc. can be adopted. Moreover, in preparation of the constituent used for mold goods, if the particulate matter (for example, particulate matter which ground a part or all of polyacetal resin) of the polyacetal resin which is a base, and other components (urea derivative etc.) are mixed and melting kneading is carried out, it is advantageous to raising distribution of an additive.

[0087] Especially in a molding processing (especially melting molding processing) process, the polyacetal resin constituent of this invention can control notably generation of the formaldehyde by oxidization or a pyrolysis of polyacetal resin etc., can improve work environment, and can obtain mold goods with high shock resistance, weld reinforcement, and weld ductility. Moreover, adhesion (mold deposit) of a decomposition product etc. in metal mold and extraction of the decomposition product from mold goods are controlled notably, and many problems at the time of fabrication can be solved. Therefore, the resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, rotational casting, and gas injection molding, and although various mold goods are fabricated, they are useful.

[0088] The mold goods of this invention which consisted of said polyacetal resin constituents contain said inhibitor, and there are very few formaldehyde yields. That is, the mold goods which consisted of said polyacetal resin of the former containing stabilizers, such as an antioxidant, generate comparatively a lot of formaldehyde, and pollute the others and the living environment which are corrosion, discoloration, etc., and work environment. For example, in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), the formaldehyde yield from the polyacetal resin mold goods generally marketed is about [ 2—5 micro / per two ] g the surface area of 1cm, and is about [ 3—6 micro / per two ] g the surface area of 1cm in wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere). Moreover, even if it controls a process condition, it is difficult to obtain the mold

goods below surface area 2.5microper two g in wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere) in dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere) below surface area 1.5microper two g. [ of 1cm ] [ of 1cm ]

[0089] on the other hand, the polyacetal resin mold goods of this invention — dry type — setting — a formaldehyde yield — below surface area 1.5microper two g (about [ 0—1micro ] g) of mold goods — desirable — 0—1.3microg — it is about [ 0—1.2micro ] g still more preferably, and is usually about [ 0.01—1.2micro ] g. [ of 1cm ] moreover, wet — setting — a formaldehyde yield — below surface area 2.5microper two g (about [ 0—2micro ] g) of mold goods — desirable — 0—1.7microg — it is about [ 0—1.5micro ] g still more preferably, and is usually about [ 0.01—1.5micro ] g. [ of 1cm ]

[0090] The polyacetal resin mold goods of this invention usually have said formaldehyde yield in dry type and wet both sides in either dry type and wet that what is necessary is just to have said formaldehyde yield.

[0091] In addition, the formaldehyde yield in dry type can be measured as follows.

[0092] After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10—50cm) of the mold goods is put into a well-closed container (capacity of 20ml), and it is left at the temperature of 80 degrees C for 24 hours. then, the inside of this well-closed container — water — 5ml — pouring in — the amount of formalin of this water solution — JIS K — a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mug/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0093] Moreover, a wet formaldehyde yield can be measured as follows.

[0094] After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10—100cm) of the mold goods is hung and sealed on the lid of the well-closed container (capacity 1L) containing 50ml of distilled water, and it is left at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours. then, a room temperature — 1 hour — leaving it — the amount of formalin of the water solution in a well-closed container — JIS K — a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mug/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0095] A numerical convention of said formaldehyde yield in this invention as long as polyacetal resin, a core shell polymer, and an inhibitor are included — the additive (the usual stabilizer —) of common use In the mold goods of an inorganic bulking agent and the constituent containing other polymers mold goods [ not only / of the polyacetal resin constituent containing a release agent etc. / not only ] It is applicable also about the mold goods (for example, a multi-color molding article, covering mold goods, etc.) with which most front faces (for example, 50 — 100%) of the mold goods consisted of polyacetal resin.

[0096] The mold goods of this invention are suitably used for any applications (for example, the knob as bicycle components, a lever, etc.) from which formaldehyde serves as evil as the components and a member of the mechanism elements (active parts, passive component, etc.) of the application asked for shock resistance, for example, the automobile field, and the electrical and electric equipment and the electronic field, building materials and the piping field, daily necessities (life) and the cosmetics field, and a medical field (medicine and the therapy field) while it is usable.

[0097] More specifically as a mechanism element of the automobile field, the mounted electrical and electric equipment and electronic parts, such as electric system components, such as interior parts, such as an inner handle, a FEERU trunk opener, a seat belt buckle, an assistant lap, various switches, a knob, a lever, and a clip, meter, and a connector, audio equipment, and a car navigation device, the components in contact with the metal represented by the carrier plate of a window regulator, door-lock actuator components, mirror components, windshield-wiper-motor system components, the components of a fuel system, etc. can be illustrated.

[0098] the electrical and electric equipment — an electron — a field — a mechanism element — \*\*\*\*\* — polyacetal resin — mold goods — constituting — having — and — a metal — a contact — a large number — existing — a device — components — or — a member — [ — for example, — a cassette tape recorder — etc. — audio equipment — VTR (video tape recorder) — eight — mm — video — a video camera — etc. — video equipment — or — a copy machine — facsimile — a word processor — a computer — etc. — OA (office automation) — a device — further — a motor — a spring — etc. — driving force — operating — a toy — telephone — a computer — etc. etc. — being attached — a keyboard — etc. etc. — ] — etc. etc. — it can illustrate . Specifically, a chassis (base), gear, a lever, a cam, a pulley, a bearing, etc. are mentioned. furthermore, the light and the magnetic media components (for example, a metal thin film mold magnetic tape cassette, a magnetic disk cartridge, an optical magnetic disk cartridge, etc.) with which at least the part consisted of polyacetal resin mold goods — it can apply to the metal tape cassette for music, a digital audio tape cassette, 8mm video tape cassette, a floppy disk cartridge, a mini disc cartridge, etc. in more detail. As an

example of light and magnetic media components, tape cassette components (the body of a tape cassette, a reel, a hub, a guide, a roller, a stopper, lid, etc.), disk cartridge components (the body (case) of a disk cartridge, a shutter, clamping plate, etc.), etc. are mentioned.

[0099] Furthermore, the polyacetal resin mold goods of this invention are used suitable for extensive life relation components, makeup relation components, and medical relation components, such as an electrode holder of building materials and pipe fittings, such as lighting fitting, fittings, piping, a cock, a faucet, and toilet peripheral-device components, stationery, a lip cream and a lip stick container, a scrubber, a water purifier, a spray nozzle, a spray container, an aerosol can, a common container, and a hypodermic needle.

[0100]

[Effect of the Invention] Since the polyacetal resin constituent of this invention contains the core shell polymer and the inhibitor, it can improve sharply the shock resistance of polyacetal resin, and thermal stability (especially melting stability at the time of fabrication). Moreover, shock resistance is sharply improvable, while being able to control the yield of formaldehyde to a low extremely and being able to improve work environment greatly by little addition of an inhibitor. Furthermore, even if it is under a severe condition, generation of formaldehyde can be controlled, extraction of adhesion (mold deposit) of a decomposition product in metal mold and the decomposition product of mold goods and the heat deterioration of mold goods can be controlled, and the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[0101]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0102] In addition, in the example and the example of a comparison, about dry type and wet the yield and weatherability (light) nature of formaldehyde from mold goods, it is the following, and made and evaluated.

[0103] After putting the resin sample of ten [formaldehyde yield from mold goods in dry type] test pieces (2mmx2mmx50mm) (the total surface area of about 40cm<sup>2</sup>) into the well-closed container (capacity of 20ml) and heating within a thermostat at the temperature of 80 degrees C for 24 hours, air cooling was carried out to the room temperature, and 5ml of distilled water was poured in in the syringe. the amount of formaldehyde of this water solution — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde gas yield per surface area (mug/cm<sup>2</sup>) was computed.

[0104] After hanging and sealing the test piece (100mmx40mmx 2mm; the total surface area of 85.6cm<sup>2</sup>) which excised and obtained four sides from [formaldehyde yield from wet mold goods] plate-like mold goods (120mmx120mmx2mm) on the lid of the bottle made from polyethylene containing 50ml of distilled water (capacity 1L) and leaving it at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours, it puts at a room temperature for 1 hour. According to JISK 0102 and 29 (term of formaldehyde), the quantum of the amount of formalin of the water solution in the bottle made from polyethylene was carried out, and the formaldehyde yield per surface area (mug/cm<sup>2</sup>) was computed.

[0105] The polyacetal resin used in the example and the example of a comparison, a core shell polymer, a urea derivative, an antioxidant, and the nitrogen content compound are as follows.

[0106] 1. Polyacetal Resin (a) : Polyacetal Resin Copolymer (Polyplastics Make, "Duracon")

2. Core Shell Polymer (B-1) :"Staphyloid PO-0135" [Takeda Chemical Industries, Ltd. Make]

(b-2): "Staphyloid PO-0270" [the Takeda Chemical Industries, Ltd. make]

(b-3): "Palaloid KCA-102" [the product made from Kureha Chemistry]

(b-4): "Meta-BUREN S-2001" [the Mitsubishi Rayon Co., Ltd. make]

(b-5): Core shell polymer A (b-6) : they are 1200g of deionized water, 1.68g of 25% aqueous ammonia, and Surfactant A to a polymerization container with a core shell polymer B [preparation of core shell polymer A (b-5) and core shell polymer B (b-6)] reflux condenser (capacity of 5L). 7g and methacrylamide 0.14g were taught, and the temperature up was carried out to 70 degrees C, agitating under a nitrogen air current. After adding 27.86g of seed monomer mixture which consists of the following presentation and making it distribute for 10 minutes, 21g of 10-% of the weight water solutions of 2 and 2-azobis (2-amino propane) dihydrochloride (the Wako Pure Chem make, V-50) was added, and the seed particle was made to generate by carrying out a polymerization.

[0107] In addition, after it compounded said surfactant A by carrying out a polymerization to the example 13 of JP,53-10682,A using 155g [ of methacrylic acids ], and methyl methacrylate 360g, n-dodecyl MECHIKAPUTAN109g, azobisisobutyronitril 4.4g, and isopropanol 314g according to the approach of a publication and aqueous ammonia adjusted it to pH7.5, pure water adjusted it to 10 % of the weight of solid content contents. the obtained surface active agent A — an end — n-dodecyl MECHIKAPUTO radical — having — the rate of the methyl methacrylate unit a and the methacrylic-acid unit b — a:b=7:3 and a+b= — it is about 13.6.

[0108]

[A presentation of a seed monomer]

Ethyl acrylate 27.664g Allyl compound methacrylate 0.14 g 1, 4-butylene-glycol diacrylate 0.056g.

[0109] Subsequently, methacrylamide 7g was added, feed of the mixed liquor of 21g of 10-% of the weight water solutions of monomer emulsified liquid (emulsified liquid which carried out addition mixing of 2.80g of aqueous ammonia at core section monomer mixture of the following presentation A 210g [ of surfactants, 900g / of deionized water /, and 25%, 2, and 2'-azobis (2-amino propane) dihydrochloride (the Wako Pure Chem make, V-50), and 0.63g of 1% aqueous ammonia was continuously carried out over 180 minutes and the seed polymerization be performed

[0110]

[A presentation of the monomer of the core section]

2-ethylhexyl acrylate 1040.2 g Butadiene 450.0 g 1, 4-butylene-glycol diacrylate 2.8g Allyl compound methacrylate 7.0g.

[0111] After carrying out the temperature up to the temperature of 80 degrees C and riping for 1 hour, it cooled and could be 70 degrees C.

[0112] Subsequently, 9g of 10-% of the weight water solutions of 2 and 2'-azobis (2-amino propane) dihydrochloride (the Wako Pure Chem make, V-50) and 0.27g of 1% aqueous ammonia are added. For 60 minutes, feed of 12g of 10-% of the weight water solutions of monomer emulsified liquid [ of the shell section of the following presentation ], 2, and 2'-azobis (2-amino propane) dihydrochloride (the Wako Pure Chem make, V-50) and the 0.36g of the 1% aqueous ammonia was carried out continuously, and it carried out the seed polymerization.

[0113]

[A presentation of the monomer emulsified liquid of the shell section]

Methyl methacrylate 438.8g Ethyl acrylate 60.0g Surfactant A 30.0g Deionized water 500.0g 25% aqueous ammonia 0.72g 1, 4-butylene-glycol diacrylate 1.2g Methacrylamide 3.0g.

[0114] After carrying out the temperature up of the reaction temperature to 80 degrees C and riping for 1 hour, it cooled, and filtered at the stainless steel wire gauze of 300 meshes, and core shell polymeric latex was obtained. After freezing this latex at -15 degrees C and filtering with a glass filter, ventilation desiccation was carried out at 60 degrees C one whole day and night, and the core shell polymer A was obtained.

[0115] This core shell polymer A After mixing the solution which dissolved 2000g and ethylene screw stearin acid AMAIDO [LION Akzo make and "Armowax"] 60g in dimethylformamide 100ml using a Henschel mixer, reduced pressure removal of the solvent was carried out, and the core shell polymer B was obtained.

[0116] 3. Urea Derivative (C-1) : Allantoin [Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. Make]

(c-2): Allantoin dihydroxy aluminum [the Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make and "ALDA"]

(c-3): Two mol powder of Holum nitrogen [the Mitsui Chemicals, Inc. make]

(c-4): Three mol powder of Holum nitrogen [the Mitsui Chemicals, Inc. make]

4. Anti-oxidant (D-1) : Triethylene Glycol Screw [3-(3-T-Butyl-5-Methyl-4-Hydroxyphenyl) Propionate]

(d-2): Pentaerythritol Tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

5. nitrogen content compound (e-1): — melamine (e-2): — melamine-formaldehyde resin (e-3): — the melamine-formaldehyde resin of a water-soluble first stage condensation product was made to generate, without making it react at pH8 and the temperature of 70 degrees C among a water solution using 1.2 mols of formaldehyde to one mol of nylon 6 [preparation of melamine-formaldehyde resin (e-2)] melamines, and making the system of reaction become cloudy Subsequently, the system of reaction was adjusted to pH6.5, agitating, churning was continued, melamine-formaldehyde resin was deposited, and the particulate matter of crude melamine-formaldehyde resin was obtained by desiccation. After washing this particulate matter for 30 minutes and filtering it with 60-degree C warm water, the acetone washed residue and the purification melamine-formaldehyde resin of white powder was obtained by drying.

[0117] After mixing the urea derivative, antioxidant, and nitrogen content compound as a core shell polymer and an inhibitor at a rate shown in Table 1 in examples 1-12 and the example 1 of a comparison – the 5 polyacetal-resin 100 weight section, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the constituent of a pellet type was prepared in them. It is ASTM, while fabricating a test piece and measuring the formaldehyde yield from this test piece with an injection molding machine using this pellet. Izod impactive strength was measured according to D256.

[0118] In addition, it evaluated like the above about the example which does not add the urea derivative of an inhibitor for the comparison. A result is shown in Table 1 and 2.

[0119]

[Table 1]

表 1

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a 100								
コアシェルポリマー (重量部)	b-1 25	b-1 25	b-1 25	b-1 25	b-2 25	b-3 25	b-4 30	b-5 30	b-6 30
尿素誘導体 (重量部)	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	c-4 0.3	c-1 0.3	c-1 0.5	c-1 0.5	c-3 0.3	c-4 0.3
酸化防止剤 (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3
窒素含有化合物 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乾式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.7	0.6	0.5	0.4	0.8	0.9	1.1	0.4	0.3
湿式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.9	0.7	0.7	0.6	1.1	1.1	1.3	0.8	0.5
ノッチ付きアイゼン衝撃強度 (J/m)	157	160	162	158	123	147	118	203	247

[0120]

[Table 2]

表 2

	実施例			比較例				
	10	11	12	1	2	3	4	5
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a 100							
コアシェルポリマー (重量部)	b-6 30	b-6 30	b-6 30	—	b-1 25	b-2 25	b-5 30	b-6 30
尿素誘導体 (重量部)	c-1 0.3	c-3 0.3	c-3 0.3	—	—	—	—	—
酸化防止剤 (重量部)	d-1 0.3							
窒素含有化合物 (重量部)	e-1 0.1	e-2 0.1	e-3 0.1	—	—	—	—	e-1 0.1
乾式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.4	0.5	0.6	16	5.4	5.1	4.9	3.9
湿式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.4	0.3	8.0	4.6	4.4	4.3	3.5
ノッチ付きアイゼン衝撃強度 (J/m)	240	243	245	63	157	124	207	245

[0121] Generating of formaldehyde can be remarkably controlled, the resin constituent of an example maintaining shock resistance on high level with the combination of a core shell polymer and an inhibitor compared with the example of a comparison so that more clearly than a table.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26705

(P2000-26705A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 L 59/00

C 08 J 3/20

C 08 K 5/20

5/21

5/29

識別記号

C F A

F I

C 08 L 59/00

C 08 J 3/20

C 08 K 5/20

5/21

5/29

テマコト<sup>®</sup>(参考)

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-126561

(71)出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(22)出願日

平成11年5月7日(1999.5.7)

(72)発明者 原科 初彦

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(31)優先権主張番号

特願平10-124772

(72)発明者 栗田 早人

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(32)優先日

平成10年5月7日(1998.5.7)

(74)代理人 100090686

弁理士 鍼田 充生

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の熱安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制するとともに、耐衝撃性を改善する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂100重量部に対してコアシェルポリマー1~100重量部、抑制剤0.01~10重量部程度を添加する。抑制剤は、尿素、尿素誘導体及びアミジン誘導体から選択できる。尿素誘導体には、N-置換尿素、尿素縮合体、ウレイド化合物(非環状ウレイド、環状ウレイド、又は環状ウレイドの金属塩)が含まれる。アミジン誘導体には、非環状又は非メラミン系環状アミジンなどが含まれる。ポリアセタール樹脂には、酸化防止剤、窒素含有化合物、耐候(光)安定剤などを添加してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂と、軟質ポリマーのコアと硬質ポリマーのシェルとを有するコアシェルポリマーと、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種の抑制剤とで構成されているポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 コアシェルポリマーが、実質的に遊離のアニオンを含まないコアシェルポリマーである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 コアシェルポリマーが、ノニオン性界面活性剤の存在下で乳化重合されたコアシェルポリマーである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 コアシェルポリマーが、飽和脂肪酸ビスマイドを含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 尿素誘導体が、モノN-置換尿素又は尿素縮合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 尿素誘導体が、ビウレット、ビウレア、及び尿素とアルデヒド化合物との縮合体からなる群より選択された少なくとも一種である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 尿素誘導体が、尿素とC<sub>1-6</sub>アルデヒドとの縮合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 尿素誘導体が、モノウレイド、又はジウレイドである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 尿素誘導体が、非環状ウレイド又は環状ウレイドである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項10】 尿素誘導体が、ジカルボン酸のウレイド、α-オキシ酸のウレイド、β-アルデヒド酸のウレイド、ウレイド酸、アラントイン及びその誘導体からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項11】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項12】 尿素誘導体が、モノ又はジウレイドと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表1B族金属、周期表2B族金属、周期表3B族金属、周期表4B族金属、及び周期表8族金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属との塩である請求項11記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項13】 尿素誘導体が、アラントイン又はアラントインと金属との塩である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項14】 尿素誘導体が、アラントインジヒドロキシアルミニウムである請求項1記載のポリアセタール

樹脂組成物。

【請求項15】 アミジン誘導体が、クレアチニン又はその誘導体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項16】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、コアシェルポリマー1~100重量部、抑制剤0.01~10重量部を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項17】 さらに、窒素含有化合物を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項18】 請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

【請求項19】 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品および医用部品から選択される少なくとも1種である請求項18記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項20】 (1) 温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり1.5μg以下、又は(2) 温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.5μg以下である請求項18記載のポリアセタール樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、耐衝撃性に優れたポリアセタール樹脂組成物及び前記樹脂組成物で成形したポリアセタール樹脂成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかし、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。

【0003】 ポリアセタール樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程において機械的強度が低下しないこと、金型への付着物（モールドデボジット）が発生しないこと、長期加熱条件下（ヒートエージング）において機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要な因子の1つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げら

れる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらに、ホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0004】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかし、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及び他の安定剤の添加が必須とされている。

【0005】しかし、これら安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での溶融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多くの努力が続けられている。

【0006】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン誘導体、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定剤と組み合わせて用いられる。

【0007】特開平6-136234号公報には、ポリアセタール樹脂に、酸化防止剤、耐候（光）安定剤、及びその他の安定剤としてメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物を添加することにより、耐候（光）性、熱安定性、及び成形性を改善することが提案されている。

【0008】しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0009】さらに、自動車部品などの成形品において要求される特性、例えば、広い温度範囲で高度の耐衝撃性を付与するため、ポリアセタール樹脂に熱可塑性ポリ

ウレタンを添加することが提案されている（特開昭59-145243号公報、特開昭61-19652号公報）。しかし、ポリアセタール樹脂とポリウレタンとの密着性が十分でないため、成形品のウェルド部の伸度が低下したり、成形品表面で剥離が生じ、成形品の外観を損なう。

【0010】特開平7-268180号公報には、ポリアセタール樹脂と、コアシェルポリマーと、酸化防止剤と、温水に不溶であり、かつジメチルスルホキシドに可溶なメラミン-ホルムアルデヒド縮合物とで構成されたポリオキシメチレン組成物が開示されている。しかし、この樹脂組成物でもホルムアルデヒドの発生を有効かつ顕著に抑制することが困難である。そのため、耐衝撃性を高いレベルに維持しながら、ポリアセタール樹脂の安定性（特に熱安定性）を改善させることが困難である。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂に高い耐衝撃性および熱安定性（特に成形加工時の溶融安定性）を付与できる樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制できとともに、成形性の耐衝撃性を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定性および耐衝撃性の改善について鋭意検討した結果、コアシェルポリマーと、尿素又はその誘導体あるいはアミジン誘導体とを組み合わせると、高いレベルに耐衝撃性を維持しつつ、ポリアセタール樹脂を広い温度範囲で安定化できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、軟質ポリマーのコアと硬質ポリマーのシェルとを有するコアシェルポリマーと、尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種の抑制剤（ホルムアルデヒドの生成に対する抑制剤）とで構成されている。

【0016】前記コアシェルポリマーには、実質的に遊離のアニオンを含まないコアシェルポリマー（例えば、ノニオン性界面活性剤の存在下で乳化重合されたコアシェルポリマーなど）が含まれ、コアシェルポリマーは、高級飽和脂肪酸アミド（例えば、飽和脂肪酸ビスアミ

ド) を含んでいてもよい。

【0017】前記尿素誘導体には、N-置換尿素、尿素縮合体、モノウレイド及びジウレイドなどが含まれ、非環状又は環状ウレイド誘導体、及びそれらの金属塩などであってもよい。樹脂に含まれる添加剤は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、コアシェルポリマー1~100重量部、抑制剤0.01~10重量部程度である。

【0018】さらに、本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された成形品も含まれる。

【0019】なお、本明細書において、「尿素誘導体」とは、N-置換尿素、尿素縮合体、非環状又は環状ウレイド誘導体及び環状ウレイドの金属塩なども含む意味に用いる。また、「アミジン誘導体」とは、 $R_C(NH_2)=NH$  ( $R$ は、アルキル基などの置換基) の構造を有する化合物を総称し、非環状アミジン及び非メラミン系環状アミジンも含む意味に用いる。また、「抑制剤」以外の窒素含有化合物を単に「窒素含有化合物」という。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂、コアシェルポリマー、並びに尿素又はその誘導体及びアミジン誘導体から選択される少なくとも1種のホルムアルデヒド抑制剤で構成されている。

【0021】【ポリアセタール樹脂】ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基( $-CH_2O-$ )を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチックス(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コモノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基( $-CH_2CH_2O-$ )、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%(例えば、0.05~5モル%)、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0022】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたター泊リマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化

してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限ではなく、溶融成形可能であればよい。

【0023】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

【0024】本発明の特色は、コアシェルポリマーと抑制剤とを組み合わせて添加することにより、ポリアセタール樹脂の耐衝撃性を大きく改善するとともに、熱安定性、及び加工安定性を向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。前記抑制剤を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、熱安定性及び加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物が得られる。

【0025】【コアシェルポリマー】コアシェルポリマーは、軟質ポリマー(ゴム状ポリマー、ゴム弾性体)又は軟質ポリマー相のコアと、最外層に硬質ポリマー(ガラス状ポリマー)のシェルとを備えたポリマーであり、モノマー、界面活性剤、重合開始剤および水を用いる慣用の方法により製造できる。また、コアシェルポリマーとしては市販品も使用でき、市販品としては、例えば、ローム・アンド・ハース社製の商品名「アクリロイドKM330」および「KM653」、吳羽化学(株)製の「パラロイドKCA-102」および「KCA-301」、武田薬品工業(株)製の「スタフィロイドPO-0270」「PO-0143」および「PO-0135」、鐘淵化学工業(株)の「カネエースFM」、三菱レイヨン(株)製の「メタプレンC-102」、「E-901」、「W-800」、「S-2001」などが例示できる。

【0026】コアシェルポリマーは、通常、シード乳化重合法、例えば、先行する段階で生成した重合体を後続する段階の重合体で順次被覆するような連続した多段乳化重合法によって得られる。コアシェルポリマーのコア相とシェル相との間には、後述する中間相を形成してもよい。

【0027】このようなシード乳化重合法によるコアシェルポリマーの製造については、特開平3-14856号公報、特開平5-271361号公報、特開平9-95589号公報、特開平9-310005号公報などを参照できる。

【0028】多段乳化重合において、第一段目の重合は軟質又はゴム状ポリマーを形成する反応であり、軟質又はゴム状ポリマーを構成するモノマーとしては、ゴム弾性体を形成する種々の重合性モノマー、例えば、ガラス転移温度-30℃以下(例えば、-40℃~-100℃程度)のゴム弾性体を形成する重合性モノマーが使用で

き、共役ジエン、アルキル基の炭素数2～8のアルキルアクリレート又はそれら混合物などが挙げられる。共役ジエンとして、例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどが挙げられ、特にブタジエンが好ましい。アルキル基の炭素数2～8のアルキルアクリレートとしては、例えば、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられ、特にエチルアクリレート、ブチルアクリレートが好ましく用いられる。

【0029】第一段目の重合においては、共役ジエン及びアルキルアクリレートなどと共重合可能なモノマー、例えば、ステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル、シアノ化ビニリデン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのアルキルメタクリレートなどを共重合させてよい。

【0030】コアを形成するための第一段目の重合において、モノマーが共役ジエンを含まない場合や共役ジエンを含んでいても全モノマー量の20重量%以下である場合には、架橋性モノマー及びグラフト化モノマーを少量用いることにより、高い耐衝撃性を達成できる。

【0031】架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニルモノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどのアルカンポリオールポリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの架橋性モノマーは単独で又は二種以上混合して使用できる。好ましい架橋性モノマーには、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどが含まれる。グラフト化モノマーとして、例えば、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネートなどの不飽和カルボン酸アリルエステルなどが挙げられ、アリルメタクリレートが好ましく用いられる。このような架橋性モノマー及びグラフト化モノマーは、それぞれコアを構成する全モノマー量に対して、例えば、0～5重量%、好ましくは0.1～2重量%程度の範囲で用いられる。

【0032】最外層のシェルは硬質又はガラス状ポリマーで形成されており、ガラス状ポリマーのガラス転移温度は、例えば、40℃以上(例えば、50～120℃程度)、好ましくは60℃以上(例えば、70～120℃程度)である。ガラス状ポリマーを構成するモノマーと

しては、前記ガラス転移温度のポリマーを形成する硬質モノマー、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレートなどのC<sub>1-4</sub>アルキルメタクリレートと、これらのメタクリレートと共に重合可能なモノマーが挙げられる。C<sub>1-4</sub>アルキルメタクリレートのうちメチルメタクリレートが好ましい。C<sub>1-4</sub>アルキルメタクリレートと共に重合可能なモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレート、ステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル、シアノ化ビニリデンなどのビニルモノマーが挙げられる。好ましい共重合可能なモノマーには、エチルアクリレート、ステレン、アクリロニトリルなどが含まれる。これらのモノマーはC<sub>1-4</sub>アルキルメタクリレート(メチルメタクリレートなど)単独又はC<sub>1-4</sub>アルキルメタクリレート(メチルメタクリレートなど)と共に重合可能なモノマーとの混合物として用いられる。

【0033】本発明のポリアセタール樹脂組成物において、コアシェルポリマーのシェルにカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミド基、ヒドロキシル基などの官能基を導入することにより、ポリアセタールおよびコアシェルポリマーの特性を有効に発現できる。シェルへのこれらの官能基の導入は、前記シェルを構成するモノマーと前記官能基を有する重合性モノマーとの共重合や生成したポリマーの処理により行なうことができる。

【0034】カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、不飽和ジカルボン酸が例示される。この不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、アコニット酸、メチルマロン酸などが挙げられ、イタコン酸などが好ましい。

【0035】酸無水物基の導入は、不飽和ジカルボン酸残基を共重合によりシェルに導入したコアシェルポリマーを、不活性ガス雰囲気下での加熱乾燥、押出し機を通して加熱処理、脱水剤の使用などの種々の方法により脱水処理し、カルボキシル基の少なくとも一部を酸無水物基に変換することにより行なうことができる。

【0036】エポキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、グリシジルメタクリレートを用いる場合が多い。

【0037】ヒドロキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレートなどが用いられる。

【0038】官能基を有する重合性モノマーの使用量

は、シェルを構成するモノマー全体に対して、例えば、0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは1～10重量%程度である。

【0039】コアとシェルとの割合は、耐衝撃性を損わない範囲で選択でき、例えば、コア/シェル=40/60～95/5(重量%)、好ましくは50/50～90/10(重量%)、さらに好ましくは60/40～80/20(重量%)程度である。

【0040】前記コアシェルポリマーにおいて、コアとシェルとの間には、中間相が存在していてもよい。中間相は、種々の重合性化合物、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの官能基を有する重合性モノマー、メチルメタクリレートなどのガラス状ポリマーを形成する重合性モノマー、ブチルアクリレートなどのゴム状ポリマーを形成する重合性モノマーなどを、シード多段乳化重合の適当な段階で重合することにより形成できる。中間相は所望のコアシェルポリマーの特性に応じて種々選択することができ、中間相を形成する重合性モノマーの割合も、重合性モノマーに応じて適宜選択でき、例えば、コアシェルポリマーを構成するモノマー全体の1～50重量%、好ましくは5～30重量%程度である。なお、中間相がガラス状ポリマーである場合には、中間相はシェルの一部と見なすことができ、中間相がゴム状ポリマーである場合には、コアの一部と見なすことができる。

【0041】このような中間相を有するコアシェルポリマーの構造は、例えば、コアとシェルの間に層が介在する多層構造や、中間相がコア中に粒子状で分散しているサラミ構造であってもよい。サラミ構造を有するコアシェルポリマーにおいては、更に極端な場合は、分散する中間相がコアの中心部において芯を形成していることもある。このような構造のコアシェルポリマーは、スチレンに代表される芳香族ビニルモノマーを中間相の構成モノマーとして使用した場合に生成することがある。中間相を有するコアシェルポリマーを用いると、耐衝撃性に加えて、曲げ弾性率、熱変形温度や外観(光沢の抑制、屈折率変化による色調の変化)が改善される場合がある。

【0042】コアシェルポリマーの割合は、耐衝撃性を改善でき、かつポリアセタール樹脂の特性を損なわない範囲で選択でき、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは5～75重量部、さらに好ましくは10～60重量部程度であり、通常、15～50重量部(特に20～40重量部)程度である。コアシェルポリマーの添加量が少ないと、ポリアセタール樹脂組成物の耐衝撃性がさほど改善されない場合があり、多過ぎると、ポリアセタール樹脂組成物の剛性と耐熱性が損われる場合がある。

【0043】好ましいコアシェルポリマーでは、実質的

に遊離のアニオンが検出されない。実質的に遊離のアニオンが検出されないコアシェルポリマーとは、通常のアニオンの定性試験によってアニオンが検出されない程度のコアシェルポリマーを意味する。例えば、その測定方法として、試料(コアシェルポリマー)5gをフラスコに秤量し、イオン交換水20mlを加え、マグネチックスターラーで3時間攪拌し、次いで、No.5C濾紙で濾過した濾液を2分割し、一方に1%塩化バリウム水溶液0.5mlを加え、濁りの発生を比較観察する方法(硫酸イオンの定性試験)、同様の処理を行った後、1%塩化バリウム水溶液に代えて0.1N硝酸銀水溶液を添加し、濁りの発生を比較観察する方法(ハロゲンイオンの定性試験)によりアニオンの存在を確認できる。好ましいコアシェルポリマーは、これらのアニオンが全く存在しないコアシェルポリマーである。

【0044】なお、コアシェルポリマーは、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などの種々の乳化剤の存在下、モノマーを多段乳化重合により重合することにより得ることができるが、乳化剤の種類によっては、ポリアセタール樹脂の安定性に悪影響を及ぼす場合がある。そのため、乳化剤としてノニオン性界面活性剤の存在下で乳化重合されたコアシェルポリマーを用いるのが有利である。ノニオン性界面活性剤としては、低分子量界面活性剤、オリゴマー型界面活性剤や、高分子界面活性剤のいずれであってもよい。ノニオン性界面活性剤には、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(ポリオキシエチレンノルフェニルエーテルなど)、ポリオキシエチレン長鎖アルキルエーテル(ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなど)などのエーテル型界面活性剤、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル(ポリオキシエチレンモノステアレートなど)などのエステル型界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなど)などのソルビタンエステル型界面活性剤、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどのブロックコポリマーなどが挙げられる。これらの界面活性剤は一種又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、ノニオン性界面活性剤は、ポリアセタール樹脂の安定性を損わない範囲であれば、アニオン性界面活性剤と組み合わせて使用してもよい。

【0045】界面活性剤の使用量は、乳化重合の安定性などを損なわない範囲で適当に選択でき、例えば、モノマー全量に対して0.1～10重量%程度の範囲から選択できる。

【0046】さらに、乳化重合における重合開始剤として、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩を用いてもよいが、ポリアセタール樹脂の安定性を高めるためには、コアシェルポリマーに対してアニオン成分の導入を抑制できる重合開始剤、例えば、過

酸化水素、クメンハイドロバーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロバーオキサイドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩などのアゾ系重合開始剤を用いるのが有利である。なお、重合開始剤は、前記重合開始剤と還元剤とで構成されたレドックス系重合開始剤であってよい。

【0047】ポリアセタール樹脂およびコアシェルポリマーのヒンジ特性を改善するため、コアシェルポリマーは、滑剤として高級飽和脂肪酸アミド、特に飽和脂肪酸ビスアミドを含むのが好ましい。飽和脂肪酸ビスアミドは、下記式で表すことができる。

【0048】 $R^{1a}-CONH-R^2-NHCO-R^{1b}$   
(式中、 $R^{1a}$ および $R^{1b}$ は、同一又は異なって、炭素数10~26の脂肪族アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を示し、 $R^2$ は炭素数1~12の2価の炭化水素基を示す)

前記 $R^{1a}$ および $R^{1b}$ は、通常、飽和脂肪酸を構成する脂肪族アルキル基であり、飽和脂肪酸としては、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペントデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸などが例示できる。好ましい飽和脂肪酸には、ステアリン酸などのC<sub>12-22</sub>飽和高級脂肪酸が含まれる。 $R^2$ は、通常、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基などのアルキレン基であり、メチレン基やエチレン基が好ましい。好ましい飽和脂肪酸ビスアミドには、メチレンビスステアリン酸アマイド、エチレンビスステアリン酸アマイドが含まれる。

【0049】脂肪酸アミド(特に脂肪酸ビスアミド)の使用量は、コアシェルポリマー100重量部に対して0.3~5重量部、好ましくは1~5重量部、特に2~4重量部程度である。

【0050】[抑制剤] ホルムアルデヒド抑制剤のうち、尿素誘導体としては、例えば、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素[例えば、N-メチル体、N-エチル体などのN-C<sub>1-6</sub>アルキル体、アルキレンジウレア(例えば、メチレンジウレアなどのC<sub>1-6</sub>アルキレンジウレアなど)など]、尿素縮合体などが挙げられる。尿素縮合体は、非環状であっても、環状であってもよく、非環状縮合体には、例えば、尿素の二量体(例えば、ビウレット、ビウレアなど)、尿素の多量体、尿素とアルデヒド化合物との縮合体などが含まれる。この縮合体としては、C<sub>1-6</sub>アルデヒドとの縮合体、例えば、尿素とイソブチルアルデヒドとの非環状縮合体(イソブチリデンジウレアなど)、尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体などが挙げられる。前記尿素とホルムアルデヒドとの非環状縮合体では、1又は複数の尿素單

位が縮合していてもよく、n個のメチレン鎖を介して(n+1)個の尿素単位が縮合していてもよい(nは1以上の整数である)。前記非環状縮合体は単独で又は二種以上組合せて混合物として使用できる。この混合物は、例えば、ホルム尿素(メチレンジウレア、ジメチレントリウレア、トリメチレンテトラウレアなどの混合物)として三井化学(株)より市販されている。また、尿素誘導体は、尿素樹脂であってもよい。尿素誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0051】好ましい尿素誘導体には、ウレイド誘導体(例えば、モノウレイド及びジウレイド、又はそれらの誘導体など)が含まれる。さらに、尿素誘導体には、非環状ウレイド又は環状ウレイドが含まれる。

【0052】非環状モノウレイドとしては、C<sub>2-6</sub>カルボン酸のウレイド酸[例えば、シュウ酸のウレイド酸(オキサル酸)、マロン酸のウレイド酸(マロニル酸)など]又はこれらの誘導体(例えば、ウレイド酸の酸アミド)、あるいはウレイド基を有するカルボン酸[例えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのウレイド基含有C<sub>1-6</sub>モノカルボン酸、ウレイドコハク酸(カルバミルアスパラギン酸)などのカルバミド基含有C<sub>2-6</sub>ジカルボン酸]、又はこれらのカルバミド基含有酸アミド(アロファン酸アリド、アロファン酸アミドなど)及びカルバミド基含有エステル(アロファン酸エステルなど)などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、C<sub>2-6</sub>カルボン酸のジウレイド[例えば、酢酸のジウレイド(アラントイン酸)など]などが例示できる。

【0053】環状モノウレイドとしては、尿素とアセトアルデヒドとの環状縮合体(例えば、クロチリデンジウレアなど)、アラントイン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。

【0054】また、モノウレイド又はジウレイド、特に環状ウレイド誘導体は金属塩、例えば、アルカリ金属塩(Li, Na, Kなどの周期表1A族金属塩)、アルカリ土類金属塩(Mg, Ca, Sr, Baなどの周期表2A族金属塩)、周期表1B族金属塩(Cu, Agなどとの塩)、周期表2B族金属塩(Znなどとの塩)、周期表3B族金属塩(Al, Ga, Inなどとの塩)、周期表4B族金属塩(Sn, Pbなどとの塩)、周期表8族金属塩(Fe, Co, Ni, Pd, Ptなどとの塩)などの金属塩(1~4価程度の金属塩)を形成してもよい。

【0055】特に好ましい環状ウレイド誘導体には、アラントイン及びその誘導体が挙げられ、アラントイン誘導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol. 1, p60(1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS-LTD)」を参照できる。アラントイン誘導体としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などの各種の置換基が置換した置換アラントイン誘導体(例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル

体、5-メチル体、1, 3-ジメチル体、1, 6-ジメチル体、1, 8-ジメチル体、3, 8-ジメチル体、1, 3, 6-トリメチル体、1, 3, 8-トリメチル体などのモノ、ジまたはトリー-C<sub>1-4</sub>アルキル置換体、5-フェニル体などのアリール置換体など)、また、その金属塩 [アルカリ金属塩 (周期表1A属金属塩)、アルカリ土類金属塩 (周期表2A属金属塩)、周期表1B属金属との塩、周期表2B属金属との塩、周期表3B属金属との塩、周期表4B属金属との塩、周期表8属金属との塩など]、アラントインとアルデヒド化合物との反応生成物 [例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体又はそのアルコール変性体 (アルコキシメチル体など)など]、アラントインと窒素含有化合物 (アミノ基又はイミノ基含有化合物など)との反応生成物 [例えば、2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物 (塩、分子化合物 (錯体)など)、アラントインとイミダゾール化合物との化合物 (塩、分子化合物 (錯体)など)]、有機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体例としては、アラントインヒドロキシアルミニウム、アラントインクロロヒドロキシアルミニウムなどが例示でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物としては、アラントインソジウム-d1ピロリドンカルボキシレートなどが例示できる。

【0056】アラントインと2-ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物については、特開昭51-36453号公報を参照でき、アラントインと塩基性アミノ酸との反応生成物については、特開昭52-102412号公報、特開昭52-25771号公報、特開昭52-25772号公報、特開昭52-31072号公報、特開昭51-19771号公報などを参照できる。アラントインとイミダゾール化合物との化合物については、特開昭57-118569号公報などを参照できる。アラントイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d体、l体及びdl体のいずれであってもよい。これらのアラントイン及びその誘導体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0057】アミジン誘導体には、RC(=NH)NH<sub>2</sub>(Rは、水素原子、アルキル基、アシル基を示す)を表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が含まれる。アミジン誘導体の構造は、非環状であってもよく、非メラミン系の環状アミジンであってもよい。さらに、アミジン誘導体には、前記Rがアミノ基であるグアニジン類 (グアニジン又はその誘導体) も含まれ、グアニジン類についても、その構造は、非環状であっても、環状であってもよい。非環状アミジンには、例えば、アミジン又はその誘導体などが含まれる。好ましいアミジン類は、グアニジン類であり、非環状グアニジンには、例えば、グリコシアミン、グアノリン、クレアチン、又はそれらの誘導体などが含まれる。

【0058】好ましいグアニジン類は、環状グアニジン 50

類である。環状グアニジンは、-R<sub>1</sub>N C(=NH)N R<sub>2</sub>- (R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示す。) を環の構成単位として含んでいればよく、特に環のサイズには影響されないが、5員環又は6員環化合物が好ましい。前記式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で表わされるアルキル基としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基又はエチル基、アシル基としては、C<sub>1-4</sub>アシル基、特にホルミル基、アセチル基、又はプロピオニル基などが好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0059】好ましい環状グアニジン類には、5員環窒素含有化合物として、グリコシアミジン又はその誘導体 (例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、4-メチルグリコシアミジン、4, 4-グリコシアミジンなど)、オキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジン (例えば、オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸、2, 4, 5-トリイミノパラバン酸など)、ウラゾールの2つのオキソ基 (=O) のうち、少なくとも1つのオキソ基 (=O) をイミノ基 (=NH) で置換した化合物 (例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジンなど) などが例示できる。好ましい6員環窒素含有化合物には、非メラミン系化合物、例えば、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体 (例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれらのN置換体など)、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物などが例示できる。

【0060】前記グアニジン類の中では、グリコシアミジン又はその誘導体が特に好ましい。最も好ましい環状窒素含有化合物として、グリコシアミジン類 (例えば、クレアチニンなど) が挙げられる。

【0061】前記尿素又は尿素誘導体、あるいはアミジン誘導体は、抑制剤として、それ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0062】抑制剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部 (例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.02~5重量部、さらに好ましくは0.03~2.5重量部程度であり、0.03~1.5重量部 (例えば、0.1~1.5重量部) 程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0063】[他の成分] 前記抑制剤は、それ単独であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性を付与できるが、酸化防止剤、窒素含有化合物 (特に、塩基性窒素含有化合物)、アルカリ又はアルカリ土類金属 (特に、有機カルボン酸金属塩、金属酸化物、金属炭酸塩などの金属無機酸塩)などを一種又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0064】酸化防止剤には、例えば、フェノール系

(ヒンダードフェノール類など)、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0065】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4', 5'-ジ-t-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンムアミド)、3, 9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェノール)ブタンなどが含まれる。

【0066】アミン系酸化防止剤には、例えば、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシリ-1, 4-フェニレンジアミン；4, 4'-ジ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどが含まれる。

【0067】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニ

ル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-アミルフェニル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2-t-ブチルフェニル)フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル]ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシリフェニル)ホスファイト、トリス(2-t-ブチル-4-フェニルフェニル)ホスファイトなどのホスファイト；トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシリホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-p-アニシルホスフィン、p-アニシルジフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-o-アニシルホスフィン、トリ-p-アニシルホスフィン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのホスフィン化合物などが含まれる。

【0068】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、2, 5-ジ-t-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0069】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。

【0070】好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤(特に、ヒンダードフェノール類)などが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、ポリオール-ポリ[(分岐C<sub>3-6</sub>アルキル基及びヒドロキシ基置換フェニル)プロピオネート]例えば、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオールビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；例えば、トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンジオールビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；例えば、グリセリントリス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>3-8</sub>アルカントリオールビス[3-

(3, 5-ジーグリセリン分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ; 例えば、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジーグリセリン-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのC<sub>4-8</sub>アルカンテトラオールテトラキス [3-(3, 5-ジーグリセリン分岐C<sub>3-6</sub>アルキル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などが好ましい。

【0071】これらの酸化防止剤は単独で、又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0072】塩基性窒素含有化合物には、低分子化合物や高分子化合物(窒素含有樹脂)が含まれる。窒素含有低分子化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの脂肪族アミン、芳香族アミン類(o-トルイジン、p-トルイジン、p-フェニレンジアミンなどの芳香族第2級アミン又は第3級アミン)、アミド化合物(マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、p-アミノベンズアミドなど)、ヒドラジン又はその誘導体(ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど)、ポリアミノトリアジン類(グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体)、ウラシル又はその誘導体(ウラシル、ウリジンなど)、シトシン又はその誘導体(シトシン、シチジンなど)などが例示できる。

【0073】窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂(グアナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂などの共縮合樹脂など)、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂(アニリン樹脂など)、ポリアミド樹脂(例えば、ナイロン3、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン4-6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610などの単独又は共重合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど)、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノチオエーテル、ポリウレタンなどが例示できる。

【0074】好ましい窒素含有化合物には、ポリアミントリアジン類(メラミン又はその誘導体)、窒素含有樹脂(メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂など)が含まれる。特にメラミン、アミノ樹脂(メラミン樹脂など)、ポリアミド樹脂が好ましく、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂)、特に架橋

メラミン樹脂が好ましい。

【0075】これらの窒素含有化合物は単独で又は二種以上使用でき、窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部(特に0.1~1重量部)程度の範囲から選択できる。

【0076】アルカリ又はアルカリ土類金属化合物としては、カルボン酸とアルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)又はアルカリ土類金属(マグネシウム、カルシウム又はバリウムなど)との塩(カルボン酸金属塩)；水酸化物；CaO、MgOなどの金属酸化物；CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>などの金属炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩；アルコキシド(前記金属のメトキシド、エトキシドなど)などが例示できる。

【0077】前記カルボン酸塩を構成するカルボン酸としては、炭素数1~36程度の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などが使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記飽和脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリストン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチニン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチニン酸などの飽和C<sub>1-36</sub>モノカルボン酸や、多価カルボン酸[例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの飽和C<sub>2-36</sub>ジカルボン酸、トリカルバリル酸、ブタントリカルボン酸などの飽和C<sub>6-36</sub>トリカルボン酸]又はこれらのオキシ酸(例えば、乳酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシバルミチン酸、ヒドロキシステアリン酸、クエン酸など)などが例示できる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、プラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和C<sub>3-36</sub>カルボン酸又はこれらのオキシ酸(例えば、プロピオール酸、ステアロール酸など)などが例示できる。

【0078】前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独又は二種以上組合せて使用でき、その割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~1.0重量部、好ましくは0.001~5重量部(特に0.001~2重量部)程度の範囲から選択できる。

【0079】前記酸化防止剤、窒素含有化合物及びアルカリ又はアルカリ土類金属化合物はそれぞれ組み合わせて使用してもよい。

【0080】本発明の樹脂組成物には、耐候(光)安定剤を添加してもよい。耐候(光)安定剤には、ベンゾトリアゾール系化合物[2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジーグリセリン-4-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス

( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基含有ベンゾトリアゾール類(例えば、ヒドロキシル基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類)など]、ベンゾフェノン系化合物[2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシル基含有ベンゾフェノン類など]、芳香族ベンゾエート系化合物[p-t-ブチルフェニルサリシレートなどのアルキルフェニルサリシレート類など]、シアノアクリレート系化合物[2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジフェニルアクリレート類など]、シュウ酸アニド系化合物[N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-t-ブチルフェニル) シュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアミド類など]、ヒンダードアミン系化合物[立体障害性基を有するビペリジン誘導体(4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケートなど)、高分子量のビペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン重縮合物など)]などが例示できる。これらの耐候(光)安定剤は1種又は2種以上使用できる。

【0081】耐候(光)安定剤の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~5重量部(例えば、0.01~3重量部)、好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度である。

【0082】また、本発明のポリアセタール樹脂組成物に、さらに着色剤を混合することも可能である。着色剤としては、各種染料または顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノン系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファークスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示でき、有機顔料としては、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせて用いてもよい。カーボンブラック又はチタン白(酸化チタン)などの光遮蔽効果の高い着色剤を用いると、耐候(光)性を向上できる。

【0083】着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0~5重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、

さらに好ましくは0.3~3重量部程度である。

【0084】本発明の樹脂組成物に、必要に応じて樹脂、例えば、アクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレートなどのC<sub>1</sub>-10アルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体)、ポリカーボネート樹脂などを添加してもよい。また、1価又は多価アルコールの脂肪酸エステル類、多価アルコールのエーテル類などの表面改質剤を添加することにより、クラックなどの外観不良を抑制できる。

【0085】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、離型剤、核剤、帶電防止剤、難燃剤、界面活性剤、抗菌剤、防カビ剤、各種ポリマー、充填剤などを1種又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

【0086】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や溶融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、コアシェルポリマー、及び抑制剤と、必要により他の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦組成の異なるペレット(マスター・バッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリアセタール樹脂のペレットに抑制剤を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体)と他の成分(尿素誘導体など)を混合して溶融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0087】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特に成型加工(特に溶融成型加工)工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制して、作業環境を改善でき、耐衝撃性やウェルド強度およびウェルド伸度の高い成形品を得ることができる。また、金型への分解物などの付着(モールドデポジット)、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、成形加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、プロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールディングなどの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0088】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明の成形品は、前記抑制剤を含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来の前記ポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚

染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において、表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $2\sim5\mu\text{g}$ 程度であり、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $3\sim6\mu\text{g}$ 程度である。また、成形条件を制御しても、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $1.5\mu\text{g}$ 以下、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $2.5\mu\text{g}$ 以下の成形品を得ることが困難である。

【0089】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $1.5\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim1\mu\text{g}$ 程度）、好ましくは $0\sim1.3\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim1.2\mu\text{g}$ 程度であり、通常、 $0.01\sim1.2\mu\text{g}$ 程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 $1\text{ cm}^2$ 当たり $2.5\mu\text{g}$ 以下（ $0\sim2\mu\text{g}$ 程度）、好ましくは $0\sim1.7\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim1.5\mu\text{g}$ 程度であり、通常、 $0.01\sim1.5\mu\text{g}$ 程度である。

【0090】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0091】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0092】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10\sim50\text{ cm}^2$ となる程度）を密閉容器（容量 $20\text{ ml}$ ）に入れ、温度 $80^\circ\text{C}$ で $24$ 時間放置する。その後、この密閉容器中に水を $5\text{ ml}$ 注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0093】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

【0094】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積 $10\sim100\text{ cm}^2$ となる程度）を、蒸留水 $50\text{ ml}$ を含む密閉容器（容量 $1\text{ L}$ ）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度 $60^\circ\text{C}$ で $3$ 時間放置する。その後、室温で $1$ 時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）を求める。

【0095】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂、コアシエルポリマー、抑制剤を含む限り、慣用の添加剤（通常の安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物

の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、 $50\sim100\%$ ）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0096】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊害となるいすれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるとともに、耐衝撃性が求められる用途、例えば、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医療分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。

【0097】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチューター部品、ミラー部品、ワイバーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0098】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材〔例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、 $8\text{ mm}$ ビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーション）機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど〕などが例示できる。具体的には、シャーシ（基盤）、ギヤー、レバー、カム、ブリーラー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品（例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど）、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、 $8\text{ mm}$ ビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品（テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど）、ディスクカートリッジ部品（ディスクカートリッジの本体（ケース）、シャッター、クランピングプレートなど）などが挙げられる。

【0099】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリー

ム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

#### 【0100】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、コアシェルポリマー及び抑制剤を含んでおり、ポリアセタール樹脂の耐衝撃性、熱安定性（特に成形加工時の溶融安定性）を大幅に改善できる。また、抑制剤の少量の添加で、ホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業環境を大きく改善するとともに、耐衝撃性を大幅に改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物の付着（モールドデボジット）、成形品の分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

#### 【0101】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0102】なお、実施例及び比較例において、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量及び耐候（光）性について、以下のようにして評価した。

【0103】[乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量] 試験片（2mm×2mm×50mm）10個（総表面積約40cm<sup>2</sup>）の樹脂サンプルを密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80°Cで24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を算出した。

【0104】[湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量] 平板状成形品（120mm×120mm×2mm）から4辺を切除して得た試験片（100mm×40mm×2mm；総表面積85.6cm<sup>2</sup>）を、蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶（容量1L）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60°Cで3時間放置した後、室温で1時間静置する。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJIS K 0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を算出した。

#### [シードモノマーの組成]

エチルアクリレート

アリルメタクリレート

1, 4-ブチレングリコールジアクリレート

27.664g

0.14g

0.056g.

【0109】次いで、メタクリルアミド7gを添加し、モノマー乳化液（下記組成のコア部モノマー混合物に、界面活性剤A 210g、脱イオン水900g、25%アンモニア水2.80gを添加混合した乳化液）、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩（和光 50

\*m<sup>2</sup>）を算出した。

【0105】実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂、コアシェルポリマー、尿素誘導体、酸化防止剤及び窒素含有化合物は以下の通りである。

#### 【0106】1. ポリアセタール樹脂

(a) : ポリアセタール樹脂コポリマー（ポリプラスチックス（株）製、「ジュラコン」）

#### 2. コアシェルポリマー

(b-1) : 「スタフィロイドPO-0135」 [武田薬品工業（株）製]

(b-2) : 「スタフィロイドPO-0270」 [武田薬品工業（株）製]

(b-3) : 「パラロイドKCA-102」 [吳羽化学（株）製]

(b-4) : 「メタブレンS-2001」 [三菱レイヨン（株）製]

(b-5) : コアシェルポリマーA

(b-6) : コアシェルポリマーB

[コアシェルポリマーA (b-5) 及びコアシェルポリマーB (b-6) の調製] 還流冷却器付重合容器（容量5リットル）に、脱イオン水1200g、25%アンモニア水1.68g、界面活性剤A 7g、メタクリルアミド0.14gを仕込み、窒素気流下で攪拌しながら70°Cに昇温した。下記の組成からなるシードモノマー混合物27.86gを添加し、10分間分散させた後、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）二塩酸塩（和光純薬（株）製、V-50）の10重量%水溶液21gを添加し、重合することによりシード粒子を生成させた。

【0107】なお、前記界面活性剤Aは、特開昭53-10682号公報の実施例13に記載の方法に準じて、メタクリル酸155g、メチルメタクリレート360g、n-デシルメチカプタン109g、アゾビスイソブチロニトリル4.4g、イソプロパノール314gを用いて重合することにより合成し、アンモニア水でpH7.5に調整した後、純水で固形分含量10重量%に調整した。得られた界面活性剤Aは末端にn-デシルメチカプト基を有し、メチルメタクリレート単位aとメタクリル酸単位bの割合は、a:b=7:3, a+b=約13.6である。

#### 【0108】

純薬（株）製、V-50の10重量%水溶液21g、1%アンモニア水0.63gの混合液を180分かけて連続的にフィードし、シード重合を行った。

#### 【0110】

## [コア部のモノマーの組成]

2-エチルヘキシリアクリレート	1040.2 g
ブタジエン	450.0 g
1, 4-ブチレングリコールジアクリレート	2.8 g
アリルメタクリレート	7.0 g.

【0111】温度80℃に昇温して1時間熟成した後、冷却して70℃とした。

【0112】次いで、2, 2'-アソビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(和光純薬(株)製、V-50)の10重量%水溶液9g, 1%アンモニア水0.27gを10添加し、下記組成のシェル部のモノマー乳化液、2, \*

## [シェル部のモノマー乳化液の組成]

メチルメタクリレート	438.8 g
エチルアクリレート	60.0 g
界面活性剤A	30.0 g
脱イオン水	500.0 g
25%アンモニア水	0.72 g
1, 4-ブチレングリコールジアクリレート	1.2 g
メタクリルアミド	3.0 g.

【0114】反応温度を80℃に昇温して1時間熟成した後、冷却して、300メッシュのステンレス金網で濾過し、コアシェルポリマーラテックスを得た。このラテックスを-15℃にて凍結させ、グラスフィルターで濾過した後、60℃にて一昼夜送風乾燥して、コアシェルポリマーAを得た。

【0115】このコアシェルポリマーA 2000gと、エチレンビスステアリン酸アミド[ライオンアクリゾ(株)製、「アーモワックス」]60gをジメチルホルムアミド100mlに溶解した溶液とを、ヘンシェルミキサーを用いて混合した後、溶媒を減圧除去し、コアシェルポリマーBを得た。

## 【0116】3. 尿素誘導体

(c-1) : アラントイン [川研ファインケミカル(株)製]

(c-2) : アラントインジヒドロキシアルミニウム [川研ファインケミカル(株)製, 「ALDA」]

(c-3) : ホルム窒素2モル粉 [三井化学(株)製]

(c-4) : ホルム窒素3モル粉 [三井化学(株)製]

## 4. 酸化防止剤

(d-1) : トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(d-2) : ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

## 5. 窒素含有化合物

\* 2' -アソビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩(和光純薬(株)製、V-50)の10重量%水溶液12g, 1%アンモニア水0.36gを、60分間に亘り連続的にフィードし、シード重合した。

## 【0113】

メチルメタクリレート	438.8 g
エチルアクリレート	60.0 g
界面活性剤A	30.0 g
脱イオン水	500.0 g
25%アンモニア水	0.72 g
1, 4-ブチレングリコールジアクリレート	1.2 g
メタクリルアミド	3.0 g.

20 (e-1) : メラミン

(e-2) : メラミン-ホルムアルデヒド樹脂

(e-3) : ナイロン6

[メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(e-2)の調製] メラミン1モルに対してホルムアルデヒド1.2モルを用い、水溶液中、pH8, 温度70℃で反応させ、反応系を白濁させることなく、水溶性初期縮合体のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂を生成させた。次いで、攪拌しながら反応系をpH6.5に調整し、攪拌を継続し、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を析出させ、乾燥により粗製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂の粉粒体を得た。この粉粒体を60℃の温水で30分間洗浄し、濾過した後、残渣をアセトンで洗浄し、乾燥することにより白色粉末の精製メラミン-ホルムアルデヒド樹脂を得た。

【0117】実施例1~12及び比較例1~5ポリアセタール樹脂100重量部に、コアシェルポリマー、抑制剤としての尿素誘導体、酸化防止剤及び窒素含有化合物を表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により溶融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、試験片を成形し、この試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定するとともに、ASTM D256に準じてアイソット衝撃強度を測定した。

【0118】なお、比較のため、抑制剤の尿素誘導体を添加しない例について、上記と同様にして評価した。結果を表1及び表2に示す。

## 【0119】

【表1】

表1

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ボリニアセタール樹脂 (重量部)	a 100								
コアシェルポリマー (重量部)	b-1 25	b-1 25	b-1 25	b-1 25	b-2 25	b-3 25	b-4 30	b-5 30	b-6 30
尿素誘導体 (重量部)	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	c-4 0.3	c-1 0.3	c-1 0.5	c-1 0.5	c-3 0.3	c-4 0.3
酸化防止剤 (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3	d-2 0.3
窒素含有化合物 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
乾式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.7	0.6	0.5	0.4	0.8	0.9	1.1	0.4	0.3
湿式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.9	0.7	0.7	0.6	1.1	1.1	1.3	0.8	0.5
ノッチ付きアイソ'ット衝撃強度 (J/m)	157	160	162	158	123	147	118	203	247

【0120】

\* \* 【表2】

表2

	実施例				比較例			
	10	11	12	1	2	3	4	5
ボリニアセタール樹脂 (重量部)	a 100							
コアシェルポリマー (重量部)	b-6 30	b-6 30	b-6 30	—	b-1 25	b-2 25	b-5 30	b-6 30
尿素誘導体 (重量部)	c-1 0.3	c-3 0.3	c-3 0.3	—	—	—	—	—
酸化防止剤 (重量部)	d-1 0.3							
窒素含有化合物 (重量部)	e-1 0.1	e-2 0.1	e-3 0.1	—	—	—	—	e-1 0.1
乾式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.4	0.5	0.6	16	5.4	5.1	4.9	3.9
湿式ホルムアルデヒド発生量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.3	0.4	0.3	8.0	4.6	4.4	4.3	3.5
ノッチ付きアイソ'ット衝撃強度 (J/m)	240	243	245	63	157	124	207	245

【0121】表より明らかなように、比較例に比べて、  
実施例の樹脂組成物は、コアシェルポリマーと抑制剤と

の組み合わせにより、耐衝撃性を高いレベルに維持しつつ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制できる。

フロントページの続き

(51) Int.CI.

識別記号

F I

テ-コート<sup>®</sup> (参考)

C 0 8 L 51/04

C 0 8 L 51/04

61/24

61/24

// C 0 8 F 2/30

C 0 8 F 2/30

279/02

279/02

C 0 8 J 5/00

C 0 8 J 5/00

C F A

C F A

THIS PAGE BLANK (USPTO)